FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

149. BAND
FÜNFTES HEFT
MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 149 — Heft 5

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Kolšek, J., M. Perpar und **A. Rauschl,** Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thiophen im Benzol. Mit 2 Textabbildungen 321

Svach, M., Über die Anwendung des Brenzcatechinsulfophthaleins in der colorimetrischen Analyse. I. Photometrische Wismutbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 325

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part II. Titrimetric Determination of Thorium with Versene using the SNADNS Dyes 328

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part III. Use of SNADNS Dyes in the Volumetric Determination of Fluorine 333

Chatterji, A. C., and **H. Bhagwan,** Studies on Paper Chromatography. 1. Factors affecting "R_f" and "S" Values in the Case of impregnated Filter Papers 339

Flaschka, H., und **F. Sadek,** Komplexometrische Titrationen in stärker saurem Medium. Rücktitration mit Wismutnitrat gegen Brenzcatechinviolett. . 345

Salgó, É., J. Kis und **J. Morvay,** Photometrische Bestimmung des Adrenalins mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid. Mit 1 Textabbildung. . . . 355

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität zu Ljubljana, Jugoslawien

Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thiophen im Benzol

Von

J. Kolšek, M. Perpar und A. Rauschl

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. Oktober 1955)

Man kennt seit längerer Zeit die Farbreaktionen, die Pyrrol, Indol, Skatol und einige ihrer Derivate mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und einigen anderen aromatischen Aldehyden geben. Die Reaktionen, die in stark saurer Lösung vor sich gehen und meist rotgefärbte Verbindungen liefern, wurden häufig für den qualitativen Nachweis der verschiedenen Verbindungen herangezogen. In einigen Fällen hat man auch photometrische Methoden zur quantitativen Bestimmung ausgearbeitet, so für Indol[7], Skatol[2], Tryptophan[3, 4], Yohimbin[5], Mutterkornalkaloide[9]. Wie im folgenden gezeigt werden soll, kann auch Thiophen auf Grund der Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd photometrisch bestimmt werden.

Über die Ausführung der Farbreaktion zwischen Thiophen und p-Dimethylaminobenzaldehyd, die Art der gebildeten farbigen Additionsverbindung und dabei auftretende Störungen berichten F. Lieben und H. Popper[6] sowie L. Ekkert[1]. Diese Autoren benützten als Reagens ausschließlich eine Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure. Da wir jedoch bestrebt waren, ein möglichst empfindliches Reagens auf Thiophen zu finden, um auf diese Art noch möglichst kleine Mengen von Thiophen zu erfassen, stellten wir einige Versuche an, bei welchen die Zusammensetzung des Reagenses variiert und die entsprechende Erfassungsgrenze ermittelt wurde. Teilweise wurde das Reagens in der Form angewandt, wie es von einigen Autoren zur Bestimmung anderer obengenannter Verbindungen zur Anwendung gelangte. Der wesentliche Unterschied zwischen den einzelnen Anwendungsformen besteht in der Auswahl der Mineralsäure, die bei der Reaktion als Kondensationsmittel zu wirken scheint. Außer der Schwefelsäure verwendeten wir noch Salzsäure, Eisessig, Mischungen von Eisessig und Phosphorsäure, teils in wäßrigen, teils in alkoholischen Lösungen. Die alkoholische, salzsaure Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd und die Eisessig-Phosphorsäuremischungen wären vor allem deswegen günstig, weil sie sich mit Benzol homogen mischen und abweichend

von den mineralsauren wäßrigen Lösungen kein zweiphasiges System bilden. Bei den meisten Varianten konnte aber festgestellt werden, daß schon die Reagenslösung allein gefärbt war; bei anderen war die Empfindlichkeit des Reagenses zu gering. Für die quantitative Arbeit wurde deshalb das abgeänderte p-Dimethylaminobenzaldehydreagens bevorzugt, das unter dem Namen van Urksches Reagens zur Bestimmung der Alkaloide dient und praktisch farblos ist.

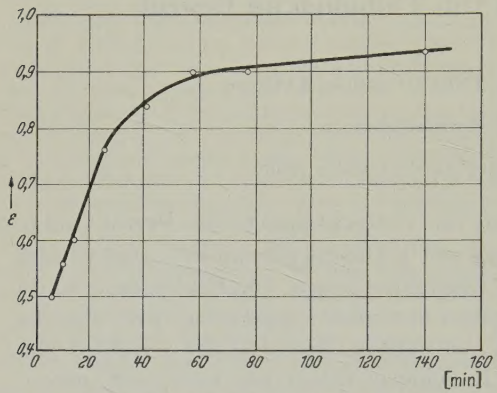


Abb. 1. Zunahme der Farbintensität der Thiophenreaktion mit der Zeit

Wird zum thiophenhaltigen Benzol van Urksches Reagens zugegeben, so beginnt sich an der Grenzfläche des nunmehr zweiphasigen Systems die Farbe zu entwickeln, was durch kräftiges Schütteln beschleunigt wird. Die Intensität der gebildeten Farbe nimmt, wie Abb. 1 zeigt, mit der Zeit zuerst rasch, dann langsamer zu.

Es konnte festgestellt werden, daß ein weiterer Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zum van Urkschen Reagens auf die Bildung der Farbe beschleunigend einwirkt, was auf eine bessere Löslichkeit des Thiophens in der wäßrigen Phase zurückzuführen ist. Da jedoch bei steigender Thiophenkonzentration im Benzol schon allein durch konz. Schwefelsäure ein Braunwerden der sauren wäßrigen Phase beobachtet wurde, so mußte der Schwefelsäurekonzentration im Reagens eine obere Grenze gesetzt werden. Für quantitative Bestimmungen wurde dem van Urkschen Reagens noch etwas konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Bei der so gewählten Schwefelsäurekonzentration trat bei Konzentrationen bis 1 mg Thiophen/ml Benzol noch keine Verfärbung durch die Säure selbst ein.

Die Versuche zeigten weiter, daß die gebildete Farbe der wäßrigen Phase bei wechselnden Konzentrationen von Thiophen im Benzol nicht nur nach ihrer Intensität, sondern auch nach der Farbtönung verschieden ist. Die Abhängigkeit der Farbe von der im Benzol enthaltenen Menge Thiophen ist aus der Tab. 1 ersichtlich.

Nach der Zugabe des p-Dimethylaminobenzaldehydreagenses zum thiophenhaltigen Benzol wurde die Farbe jeweils nach 5 min langem Schütteln beobachtet.

Tabelle 1

Konzentr. (mg Thiophen/ml)	2,0	1,5	1,0	0,7	0,4	0,1	0,07	0,03
Beobachtete Farbe	schmutzigbraun	schmutzigbraun	braunrot	braunrot	fleischrot	hellrosa	blaßorange	blaßgelb

Weiter wurde festgestellt, daß die Farbe der mineralsauren wäßrigen Phase nach dem Verdünnen mit etwa der dreifachen Wassermenge auf Blauviolett umschlägt und die so gebildete Farbtönung für einen bestimmten Bereich der Thiophenkonzentration im Benzol stets die gleiche ist, was mit gutem Erfolg für die quantitative Bestimmung ausgenützt werden kann. Im Bereich höherer Thiophenkonzentrationen im Benzol (von 0,4 mg Thiophen/ml Benzol aufwärts) tritt beim Verdünnen mit Wasser ein rötlicher Farbton auf, der auch ein Abbiegen der sonst geradlinigen Eichkurve in diesem Bereich verursacht. Das Absorptionsmaximum dieser Farbe liegt, wie die Messungen ergaben, gegenüber der blauvioletten im Bereich etwas kürzerer Wellenlängen (515 mμ).

Die zur Verdünnung nötige und optimale Wassermenge wurde ebenfalls durch einige Versuche festgestellt. Ein zu geringer Wasserzusatz hat nämlich die Bildung trüber Emulsionen zur Folge, ein übermäßiger Wasserzusatz soll andererseits vermieden werden, weil dadurch die Farbintensität unnötig herabgesetzt wird.

Wir haben versucht ähnlich wie bei Yohimbin und den Mutterkornalkaloiden die gebildete Farbe durch Zufügen eines Oxydationsmittels zu verstärken, was besonders für die Bestimmung kleinster Thiophenmengen günstig wäre. Als Oxydationsmittel dienen bei Yohimbin usw. salpetrige Säure sowie Wasserstoffperoxyd. Ein Zusatz von Nitritlösung erwies sich in unserem Falle aber als ungünstig, weil die aus dem Nitrit in Freiheit gesetzten Stickstoffoxyde ein Schmutzigwerden der Farbe verursachen. Der Zusatz von 1%iger Wasserstoffperoxydlösung und gleich darauffolgendes Verdünnen mit Wasser verursacht besonders bei höheren Thiophenkonzentrationen das Entstehen einer schönen blauvioletten Farbe, die aber leider schon nach einigen Minuten verblaßt. Die nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd aufgestellte Eichkurve verläuft auch für den Bereich höherer Thiophenkonzentrationen geradlinig. Wegen der zu rasch verblaßenden Farbe trat aber eine zu große Streuung der Meßwerte auf, so daß auf eine Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bei der quantitativen Arbeit verzichtet werden mußte. Dagegen hat sich ein Zusatz von $FeCl_3$ zum p-Dimethylaminobenzaldehydreagens als günstig erwiesen. Man erreicht dadurch im genannten Bereich (bis 0,4 mg Thiophen/ml Benzol) eine beständige Farbe, die bei der Messung stets gut reproduzierbare Werte liefert.

Die Messungen wurden sowohl mit dem Spektralphotometer nach Beckman als auch mit dem lichtelektrischen Universalcolorimeter nach Dr. B. Lange durchgeführt. Mit dem Spektralphotometer wurde das Absorptionsmaximum bestimmt. Es liegt bei 552 mμ. Die Absorptionsmessungen mit dem Colorimeter nach Lange wurden in 1 cm-Küvetten mit dem grünen Farbfilter VG-9 durchgeführt. Die Farbintensität nimmt zwar mit der Zeit zu, jedoch können die Messungen schon nach 20 min ohne größeren Fehler durchgeführt werden. Die so erhaltene Eichkurve ist in Abb. 2 wiedergegeben. Den gleichen Kurvenverlauf ergaben auch die Messungen mit dem Spektralphotometer nach Beckman. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß bis zum genannten Grenzbereich das Beersche Gesetz voll erfüllt ist.

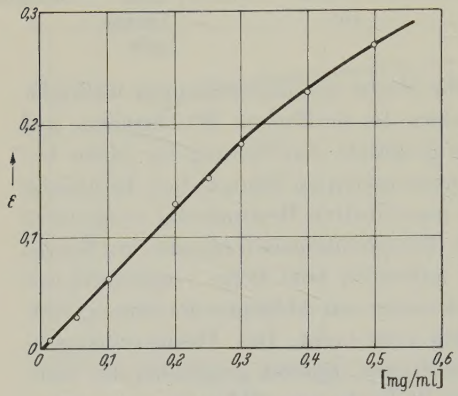


Abb. 2. Eichkurve für die Thiophenbestimmung

Arbeitsvorschrift. Man pipettiert 3 ml des zu untersuchenden thiophenhaltigen Benzols in einen kleinen Scheidetrichter, fügt 4 ml des p-Dimethylaminobenzaldehydreagenses zu, schüttelt 10 min kräftig und verdünnt mit 10 ml Wasser. Hierauf läßt man 5 min stehen, was zu einer vollkommenen Phasentrennung durchaus genügt, läßt die untere wäßrige Phase in eine Küvette ab und bringt in der 20. min zur Messung. Um eine möglichst hohe Genauigkeit bei der Messung zu erzielen, ist es erforderlich, die angegebene Schüttelzeit einzuhalten und dann *sofort* mit Wasser zu verdünnen. Als Vergleichslösung dient eine im gleichen Verhältnis verdünnte Reagenslösung.

Schwefelsäure p-Dimethylaminobenzaldehydlösung. Man löst in einer kalten Mischung von 72 ml konzentrierter Schwefelsäure und 28 ml Wasser 0,1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und fügt dann 0,19 ml einer 5%igen $FeCl_3$-Lösung zu.

Ergebnisse

Nach der beschriebenen Methode wurden Thiophenbestimmungen im gereinigten Handelsbenzol (Riedel-de Haën) durchgeführt und mit der colorimetrischen Isatinmethode nach Schwalbe[8] verglichen. Da die Menge des Thiophens die Grenzkonzentration 0,4 mg/ml Benzol meist weit überschreitet, so muß die Probe vor der Ausführung der Bestimmung mit thiophenfreiem Benzol entsprechend verdünnt werden.

Die beschriebene Methode ist der colorimetrischen Isatinmethode nach Schwalbe aus mehreren Gründen vorzuziehen. Bei der Isatinmethode wirken sehr störend das Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure, das relativ große Volumen der Reagenslösung, die schlecht definierte schmutzigbraune Farbe des Reaktionsproduktes, vor allem aber die verhältnis-

mäßig große Fehlerbreite. Schon beim Aufstellen der Eichkurve wird besonders im Bereich höherer Thiophenkonzentrationen eine merkliche Streuung der Meßwerte beobachtet. Unsere Methode, die ungefähr die gleiche Erfassungsmöglichkeit hat wie die Isatinmethode, gestattet noch 0,001% Thiophen mit voller Sicherheit zu bestimmen. Leider ist die neue Methode für eine Thiophenbestimmung im Rohbenzol nicht geeignet, da anscheinend die darin auftretenden Verunreinigungen auf die Bildung der Farbe einen störenden Einfluß ausüben. Da die im Rohbenzol enthaltende Menge von Thiophen meist ziemlich groß ist, kann in diesem Fall die gravimetrische Bestimmungsmethode mit gutem Erfolg herangezogen werden.

Literatur

[1] Ekkert, L.: Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője (Ber. ung. pharmaz. Ges.) **6**, 386 (1930). — [2] Herter, C. A., u. M. L. Forster: J. biol. Chemistry **2**, 267 (1906). — [3] Holm, G. E., u. G. R. Greenbank: J. Amer. chem. Soc. **45**, 1788 (1923); vgl. diese Z. **77**, 462 (1929). — [4] Komm, E.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **156**, 35 (1926). — [5] Kolšek, J.: diese Z. **140**, 186 (1953). — [6] Lieben, F., u. H. Popper: Biochem. Z. **173**, 455 (1926). — [7] von Morazsewski, W.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **55**, 42; vgl. diese Z. **48**, 788 (1909). — [8] Schwalbe, C., J. Mitchell, I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer and A. Weissberger: Inorganic analysis, vol. I, 356 (1953). — [9] van Urk, H. W.: Pharmac. Weekbl. **66**, 473 (1929); vgl. auch diese Z. **92**, 79 (1933).

Prof. Dr. Perpar Marija, Institut für org. Chemie der Universität zu Ljubljana, Vegova ulica 4, Jugoslawien

---

Aus dem Institut für analytische Chemie der Montanhochschule, Ostrau

Über die Anwendung des Brenzcatechinsulfophthaleins in der colorimetrischen Analyse

I. Photometrische Wismutbestimmung

Von

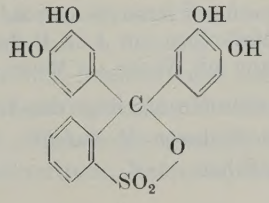
Miloš Svach

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Einleitung

Das Brenzcatechinsulfophthalein (Brenzcatechinviolett) von folgender Formel:



wurde von VODÁK u. LEMINGER[3] durch Kondensation des Anhydrids der o-Sulfobenzoesäure mit Brenzcatechin hergestellt. Der Farbstoff kann nicht nur als acidobasischer Indicator dienen, er hat auch die Eigenschaften eines chelatometrischen Indicators. Die Färbung in stark saurer Lösung ist rot, im Bereich p_H 3—7 wird der Indicator orangegelb und in alkalischem Medium rotviolett gefärbt. Das Brenzcatechinsulfophthalein bildet mit vielen Kationen intensiv gefärbte Komplexe, die bei unterschiedlichen p_H-Werten beständig sind.

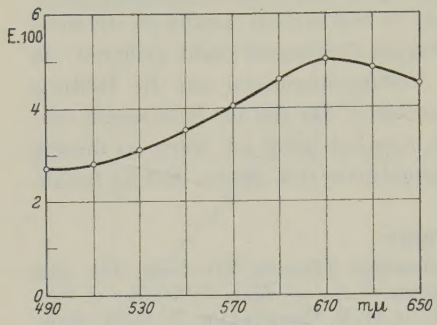


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion des Wismutkomplexes mit Brenzcatechinviolett von der Wellenlänge

In saurer Lösung (p_H 2—4) entsteht mit Wismut ein blauer, mit Thorium ein roter Komplex. Bei p_H 6,5 bildet auch Kupfer einen blau gefärbten Komplex. In alkalischem Medium treten mit Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Cadmium und Magnesium blaue Färbungen auf. M. MALÁT, V. SUK u. O. RYBA[1] verwendeten Brenzcatechinsulfophthalein als Indicator zur chelatometrischen Titration von Wismut; im folgenden soll eine photometrische Wismutbestimmung mit Brenzcatechinviolett als Reagens beschrieben werden.

Versuchsteil

Reagentien. Alle bei unseren Versuchen benutzten Reagentien waren Präparate pro analysi der Firma Lachema, Brünn.

Die Wismutnitratlösung enthielt 100 μg Bi/ml. Die Brenzcatechinviolettlösung war eine 0,1%ige wäßrige Lösung. — Pufferlösung p_H 3,8: 9 ml 0,2 n Essigsäure + 1 ml 0,2 n Natriumacetatlösung.

Apparatur. Zur Aufnahme der Extinktionskurven des Wismutkomplexes mit Brenzcatechinsulfophthalein diente das Spektralphotometer Coleman Junior. Die sonstigen Messungen wurden mit dem Chirana-Photometer mit Gelbfilter GG-11 durchgeführt.

Versuchsergebnisse

Die Extinktionskurve des blauen Wismutkomplexes mit Brenzcatechinsulfophthalein ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Zur Durchführung der Messungen versetzte man die Lösung von 100 μg Wismut als Nitrat in einem 25 ml-Meßkolben mit 1 ml Pufferlösung und 1 Tropfen der Indicatorlösung und füllte dann mit Wasser zur Marke auf.

Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, liegt das Extinktionsmaximum der Lösung bei 610 mμ. Die weiteren Messungen wurden daher mit dem Gelbfilter GG-11 durchgeführt.

Tabelle 1. *Die Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit*
Meßbedingungen wie bei Abb. 1

min	E. 100	min	E. 100	min	E. 100	min	E. 100
0	1,30	20	1,40	40	1,40	60	1,40
5	1,32	25	1,40	45	1,40	65	1,40
10	1,35	30	1,40	50	1,40	70	1,40
15	1,40	35	1,40	55	1,40	75	1,40

Die blaue Färbung des Wismut-Brenzcatechinsulfophthaleinkomplexes nimmt zunächst an Intensität zu, wird aber nach 20 min konstant. Ergebnisse einiger Zeitversuche sind in Tab. 1 aufgeführt.

Bei den colorimetrischen Bestimmungen mißt man also zweckmäßig 20 min nach der Reagenszugabe.

Gültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes

Steigende Mengen der Wismutnitratlösung wurden in einem 25 ml-Meßkolben mit der 0,1%igen Lösung des Brenzcatechinsulfophthaleins bei p_H 3,8 versetzt und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. Auf je 100 μg des Wismuts kommt ein Tropfen der Reagenslösung und 1 ml der Pufferlösung. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 und in Abb. 2 wiedergegeben.

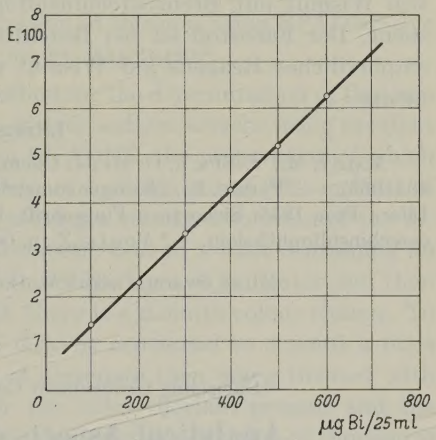


Abb. 2. Eichkurve für die Wismutbestimmung mit Brenzcatechinviolett

Tabelle 2. *Eichkurve für die Bestimmung des Wismuts mit Brenzcatechinsulfophthalein*

µg Bi	E. 100	µg Bi	E. 100	µg Bi	E. 100
100	1,4	300	3,4	500	5,2
200	2,3	400	4,2	600	6,2

Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist also innerhalb der Konzentrationen von 100 μg bis 600 μg Bi in 25 ml-Lösung erfüllt.

Störungen

Nach Angaben in der Literatur[2] sind für die photometrische Bestimmung des Wismuts in der sauren Lösung um p_H 3—4 Störungen nur durch Eisen(III) und Thorium anzunehmen, die mit dem Reagens rote Färbungen geben. Zu den nichtstörenden Metallen gehören Blei, Kupfer, Cadmium, Silber, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Aluminium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Strontium, Natrium, Kalium, Ammonium. Von

Anionen stören größere Mengen von Chloriden, Phosphaten und die komplexbildenden Anionen, z. B. Fluorid-, Tartrat-, Oxalat- und Citrat-Anionen.

Die Messung ist stark p_H-abhängig. Bei geringem Wismutgehalt und in stark saurer Lösung bildet sich kein blauer Wismutkomplex; Brenzcatechinsulfophthalein wirkt in diesem Falle vielmehr als acidobasischer Indicator und die Lösung wird rot, wie es der Konzentration der H-Ionen entspricht.

Zusammenfassung

Es wurden die Arbeitsbedingungen für die colorimetrische Bestimmung von Wismut mit Brenzcatechinsulfophthalein in saurer Lösung untersucht. Der Farbstoff ist bei Beachtung des p_H-Wertes der Lösung ein empfindliches Reagens auf Wismut und auch auf gewisse andere Elemente.

Literatur

[1] MALÁT, M., V. SUK u. O. RYBA: Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [2] PŘIBIL, R.: „Komplexometrische Titrationen", Staatsverlag d. techn. Liter., Prag 1955. Siehe auch Flugschrift der Firma Lachema, Brünn über Brenzcatechinsulfophthalein. — [3] VODÁK, Z., u. O. LEMINGER: Chem. Listy **48**, 552 (1954).

MILOŠ SVACH, Ostrau V, Dolní 2 (Tschechoslowakei)

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid

Part II

Titrimetric Determination of Thorium with Versene using the SNADNS Dyes

By

SACHINDRA KUMAR DATTA

(Eingegangen am 8. November 1955)

Thorium does not form any coloured ion and a very few characteristic coloured complexes of thorium are known, the most important of which is the red complex of thorium with 1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3.6-disulphonic acid (APANS)[9,10]. Another colour forming substance with thorium, recently developed by BANERJEE[1], is 2-(p-sulphophenylazo)-1.8-dihydroxy naphthalene-3.6-disulphonic acid (SPADNS), which gives a blue-violet complex with thorium, has become of much importance. Mention may be made of more common colour-producing substances with

thorium like alizarin red S[11], carminic acid, ammonium purpurate and chrome azurol S. The formation of such coloured lakes of thorium with various dyes forms the basis of the complexometric determination of thorium with many organic reagents, which either form colourless soluble complexes or salts or granular precipitates of thorium. These dyes therefore, act as indicators in such titrations. Fritz and Ford[7] reported that thorium could be titrated with ethylenediamine tetraacetic acid in presence of small amount of aluminium using chrome azurol S or alizarin-red S. The method has been improved by Banks and Edwards[3] in which the procedure for the separation and determination of thorium from aluminium is terminated by spectrophotometric titration using the indicator chrome azurol S. Versene titration of thorium using SPADNS dye has also been successfully carried out by Banerjee[2].

The present paper describes a method for the determination of thorium by direct complexometric titration with di-sodium versene using the dyes SNADNS, di-SNADNS and nitroso-SNADNS, the preparation of which have already been reported earlier[4] (part I of this series). The method of thorium-determination consists in adding a standard solution of the di-sodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid to a flask containing an unknown amount of thorium and one of the dyes as indicator and then titrating to the end point, at which there is a definite colour change. To obtain better results the titration may be continued to a point a little beyond the end point, the excess of versenate then being titrated with standard thorium solution. From the total thorium present and the volume of standard thorium added, the unknown amount of thorium is calculated, the end point however, has been determined visually and not spectrophotometrically.

Experimental

Reagents and Chemicals

The dye solutions. 0.05% solutions of the dyes at p_H 5 were prepared in water.

Thorium nitrate solution. A stock solution of thorium was prepared by dissolving about 14 g. of thorium nitrate tetrahydrate (Mercks A.R.) in 1 litre of water. The p_H-value of the solution was adjusted to 1.6 with 0.1 N nitric acid. This thorium solution was then standardised gravimetrically by precipitation with phenylacetic acid[6] after changing the p_H to 4, this gave the strength to be 0.0256 M.

Di-sodium ethylenediamine tetraacetic acid(complexone)

A stock solution of di-sodium ethylenediamine tetraacetate was obtained by dissolving 7.5 g. of di-sodium versenate dihydrate (Mercks A.R.), dried over conc. sulphuric acid, in a litre of water and was standardised by primary standard $CaCO_3$[8] using murexide indicator, the strength was found to be 0.022 M.

Metal solutions. Various metal salts (reagent grade) solutions were prepared and estimated by standard methods.

The Titrimetric Procedure

Varying amounts of thorium nitrate solution were taken in 250 ml. Erlenmeyer flasks, the p_H was adjusted with 0.05 N NaOH solution to 2.4. 1 ml. of the dye solution was added and the volume diluted to 30 ml. The standard versene solution was then run in from a burette with constant agitation of the flask. With SNADNS, the pink colour of the solution changed to red at the end point, with di-SNADNS the colour change was from blue-violet to pink and with nitroso-SNADNS, the change was from pink to yellow. The amount of thorium present in solution was determined by the calculation as follows:

G. of thorium = 0.2321 V.M., where V = volume of versenate solution and M is its molarity.

But as the colour-changes from pink to red with SNADNS and from blue-violet to pink in case of di-SNADNS at the end point are not very distinct the titrations with all these dyes were continued several points beyond the end point and the excess versenate was then back-titrated with the standard thorium solution to the end point with colour changes in the reversed direction. As the colour changes were now from red to pink, pink to blue-violet and yellow to pink with SNADNS, di-SNADNS and nitroso-SNADNS (back titration is not necessary in this case) respectively, the end points were more distinct and this gave better results. In the first titration the end-point should not be exceeded by more than about 0.5 ml. of versenate and in the back titration by more than 0.4 ml. of standard thorium nitrate solution. In all cases of titrations, comparisons were made with the blank determinations. From the total thorium present and the amount of thorium added as standard thorium solution, the amount of thorium originally taken could be determined as:

$$\text{G. of Th taken} = \text{Th}_{\text{total}} - 0.2321.\ V_1.\ M_1,$$

where V_1 is the millilitre and M_1 is the molarity of the standard thorium solution. Typical results are shown in table 1.

Table 1. *Titration of Thorium with Versenate*

Th taken g.	Versenate (0.022 M) added ml.	Excess versenate added beyond the endpoint ml.	Standard Th-nitrate(0.0256M.) added to get the final end point	Th found g,	Diff. mg.
		— SNADNS —			
0.0768	15.1	0.4	0.2	0.0779	+ 1.1
0.0768	14.9	0.5	0.2	0.0775	+ 0.7
0.0576	11.6	0.3	0.4	0.0584	+ 0.8
0.0384	7.6	0.2	0.2	0.0387	+ 0.3
0.0192	4.0	0.1	0.2	0.0198	+ 0.6
		— di-SNADNS —			
0.0768	14.9	0.5	0.3	0.0769	+ 0.1
0.0576	11.4	0.4	0.4	0.0579	+ 0.3
0.0576	11.3	0.5	0.4	0.0579	+ 0.3
0.0384	7.5	0.4	0.3	0.0386	+ 0.2
0.0192	3.9	o.3	0.3	0.0197	+ 0.5
		Nitroso-SNADNS			
0.0768	14.8	0.5	0.2	0.0770	+ 0.2
0.0576	11.3	0.3	0.3	0.0575	— 0.1
0.0384	7.5	0.2	0.2	0.0382	— 0.2
0.0384	7.6	0.2	0.25	0.0383	— 0.1
0.0192	3.8	0.1	0.1	0.0193	+ 0.1

Influence of Hydrogen Ion Concentration

As the thorium complexes of the dyes are not very stable within a wide p_H range[4] and decompose in high acidity, the titrations with versenate were carried out in solutions having different acid concentration with a view to find out the most suitable p_H for such determinations. The results recorded in Table 2 indicate that with SNADNS the optimum p_H is 2.4 and the corresponding values with di-SNADNS and nitroso-SNADNS are 2 and 2.4 respectively. The slight decrease in p_H in the vicinity of the end point does effect much in the determination and no p_H adjustment is practically needed as the end point is approached. The end point is very distinct in case of nitroso-SNADNS.

Table 2. *Effect of p_H in the Determination of Thorium*

Thorium taken mg.	p_H	Th found with		
		SNADNS	di-SNADNS	Nitroso-SNADNS
38.4	1.8	36.2	36.6	36.6
38.4	2.0	37.9	38.4	38.1
38.4	2.2	38.1	38.6	38.1
38.4	2.4	38.6	38.7	38.3
38.4	2.6	38.9	38.8	38.6
38.4	2.8	38.8	38.8	38.6
38.4	3.0	38.8	38.9	38.9
38.4	3.2	39.2	39.4	38.9

Effect of various Ions on the Determination of Thorium

Because it is known that versene forms complexes with many metals, it is expected that a number of interferences would occur also in the determination of thorium. As zirconium, iron (ic) and gold form coloured complexes with the dyes, their presence in thorium solutions should be carefully avoided. Copper, tin(ous), aluminium and alkaline earth metals and phosphates etc. indicate strong interference; the results at p_H 2.2 with other metals are recorded in table 3.

Table 3. *Effect of diverse Ions on the Determination of Thorium*
Th taken = 38.4 mg.

Material taken	Wt. Element mg.	Th found with		
		SNADNS mg.	di-SNADNS mg.	Nitroso-SNADNS mg.
$PbCl_2$	8.5	38.7	38.9	38.5
$Zn(NO_3)_2$	12.6	38.0	38.5	38.2
$HgCl_2$	23.0	38.6	38.5	38.4
$NiSO_4$	12.1	38.7	38.2	38.5
$Co(NO_3)_2$	13.0	38.6	38.5	38.2
$Ce(NO_3)_3$	11.0	38.0	37.8	38.1
$MnSO_4$	21.1	38.0	38.7	38.2
$Ti(SO_4)_2$	23.3	37.6	38.1	38.0
$Cr_2(SO_4)_3$	11.7	38.8	38.6	38.5

Separation of Thorium from Copper, Iron, Aluminium etc. and its Determination with Versene

The metals like alkaline earth metals, iron, aluminium, gold, tin(ous) which interfere in the determination of thorium with versenate using these dyes, may be got rid of, if present in thorium solution, by the precipitation of thorium from the hot solution with phthalanilic acid prepared from o-anisidine (1%) at p_H 3.6 adjusted with sodium acetate-hydrochloric acid buffer[5].

The precipitate was filtered and washed several times with hot water and dissolved in minimum amount of N hydrochloric acid, p_H adjusted and thorium was reprecipitated from this solution by adding an excess of the same reagent. The filtered and washed precipitate was then dissolved in the least volume of hydrochloric acid (1:1), boiled for 5 min. and diluted to 30 ml. after adjusting the p_H to 2.4 with NaOH solution. Titrations with versenate were carried out as before using these dyes. Thorium, however, could not be separated from zirconium by this method. The results are given in table 4.

Table 4. *Recovery of Thorium from Mixture of Metals*

Metals taken	Amount g.	No. of Detns.	Th found with SNADNS g.	Th found with di-SNADNS g.	Th found with Nitroso-SNADNS g.
Th	0.0192	3	0.0197	0.0197	0.0196
Cu	0.0115				
Th	0.0192	2	0.0199	0.0198	0.0198
Sn (ous)	0.0213				
Th	0.0288	3	0.0292	0.0290	0.0285
Ca	0.0151				
Th	0.0288	3	0.0290	0.0287	0.0285
Ba	0.0125				
Th	0.0192	3	0.0196	0.0188	0.0190
Al	0.0113				
Th	0.0384	4	0.0389	0.0386	0.0386
Fe(ic)	0.0233				
Th	0.0192	2	0.0196	0.0188	0.0195

Summary

Complexometric titration of thorium with di-sodium versenate solution has been carried out using three dyes: SNADNS, di-SNADNS and nitroso-SNADNS obtained from chromotropic acid. Determinations are suitable with these dyes in the p_H range from 2 to 3, the colour changes at the end point are very distinct with nitroso-SNADNS and di-SNADNS while the colour change with SNADNS at the end point is very difficult to detect. Study of interferences revealed that quite a number of elements like, lead, zinc, mercury, cobalt, nickel etc. do not interfere, whereas

heavy interference is caused by iron, zirconium, copper, gold and alkaline earths, Thorium may be separated from them by precipitating it with phthalanilic acid obtained from o-anisidine and the thorium salt on breaking with acid may be determined by versene by the same method. This titrimetric method is expected to become more accurate if the final measurement at the end point is made spectrophotometrically rather than visually.

Acknowledgement. The author likes to express his gratitude to Dr. S. S. Guha-Sircar for his kind advice. He is also thankful to his colleague Mr. G. Banerjee for his useful suggestions and help.

References

[1] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **146**, 417 (1955); **147**, 105 (1955). — [2] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **148**, 349 (1955). — [3] Banks, Ch., and R. Edwards. Analyt. Chemistry **27**, 947 (1955). [4] Datta, S. K.: Z: analyt. Chem. **149**, 270 (1956). — [5] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **148**, 267 (1955). — [6] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta **12**, 38 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 159 (1956). — [7] Fritz, J. J., and J. J. Ford: Analyt. Chemistry **25**, 1640 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 215 (1954). — [8] Goetz, C. A., T. C. Loomis and H. Diehl: Analyt. Chemistry **22**, 798 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 442 (1951). — [9] Kuznecov, V. I.: J. gen. Chem. (U.S.S.R.) **14**, 914 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 124 (1951). — [10] Mayer, A. and G. Bradshaw: Analyst (London) **77**, 154 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 238 (1953). — [11] Yoe, J., and L. Sarver: Organic Analytical Reagents, John Wiley and Sons (1941).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

---

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid

Part III

Use of SNADNS Dyes in the Volumetric Determination of Fluorine

By

Sachindra Kumar Datta

(Eingegangen am 8. November 1955)

Fluorine is commonly determined as calcium fluoride and lead chlorofluoride gravimetrically, but owing to the slight solubility of these compounds[15] these methods are not very accurate, moreover the composition of the latter compound is not constant[18]. Meyer and Schulz[11] determined fluorine as lanthanum fluoride by precipitation with lanthanum acetate and showed that as low as 0.01 mg. of fluorine per litre

might be determined by this method. The disadvantage in this method is the loss in weight due to the hydrolysis of lanthanum fluoride to oxyfluoride during ignition[8]. Of the organic reagents used in the estimation of fluorine, mention may be made of a semi-organic reagent: triphenyl tin chloride used by ALLEN and FURMAN[1], with which fluorine is obtained as triphenyl tin fluoride. The smallest amount of fluorine determinable by this method is about 0.05 mg. For the determination of very small amounts of fluorine, the most wellknown method developed by WILLARD and WINTER[21] has been of much practical use. The method consists in titrating a solution of fluoride by standard thorium nitrate solution using sodium alizarin sulphonate as an indicator. They also devised a method for the isolation of fluorine from its minerals as hydrofluosilicic acid by distillation with perchloric acid and determining fluorine in the distillate by the same method. This method for the determination of fluorine in mineral rocks have undergone many modifications, specially in the mode of isolation of fluorine, in the hands of many workers in the field[3, 4, 9, 14, 16, 17, 19]. The fluorine in the distillate as obtained by all these methods is then determined either by titration with standard thorium nitrate or colorimetrically or spectrophotometrically[9] using thoron[10, 14] or alizarin sulphonate. WILLARD and WINTERS method has also been adopted for the determination of organic fluorine by MUSGRAVE and SMITH[13] and later modified by STROSS et al[20], and MILTON[12] and also by ELLIS and MUSGRAVE[7]. A recent method devised and recommended by BANERJEE[2], which consists in the fluoride titration of thorium nitrate using the sodium salt of 2-(p-sulphophenylazo)-1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid (SPADNS), has created considerable interests.

During our investigation into the analytical application of some azo dyes from chromotropic acid[5], it was found that the three dyes: 2-(4-sulphonaphthylazo)-1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid (SNADNS), its nitrosoderivative and 2,7-di-(4-sulphonaphthylazo)-1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid (di-SNADNS) showed prospects of being used in the volumetric determination of fluorine with thorium nitrate. The present paper deals, therefore, with such determination of both smaller and larger amounts of fluorine present in soluble fluorides or in insoluble compounds or minerals, using these dyes.

Experimental

Principle of the Method

A standard solution of thorium nitrate is used for the titration of a soluble fluoride or hydrofluosilicate, using these dyes as indicators. The formation of coloured lake of thorium with the dyestuff is prevented by

the fluoride or hydrofluosilicate ions, the latter are removed by the thorium ions and thereafter the coloured lake is produced marking the end of titration. With SNADNS the colour change is from red to pink, with di-SNADNS the change is from pink to blue-violet and with nitroso-SNADNS, the colour change is from yellow to pink, with the last two dyes the end points are very sharp. In case of minerals containing fluorine the procedure of Grimaldi et al[9]. was followed, which involves a fusion of the mineral with zinc oxide and sodiumcarbonate mixture, leaching off the fused mass with water and distillation of the filtrate containing fluorine with perchloric acid-phosphoric acid mixture. Fluorine in the distillate is then determined by titration with thorium-nitrate using the dyes.

Reagents and Chemicals

Analytical reagent grade chemicals were used in all the experiments.

Sodium fluoride: 2.211 g. of sodium fluoride (Merck), previously dried at 120° C to constant weight, were dissolved in 1 litre of water. One ml. of this solution contains one mg. of fluorine and its strength is 0.05263 M.

Ammoniumbifluoride solution: 2.5 g. of ammoniumbifluoride ($NH_4F \cdot HF$; Merck) were dissolved in 1 litre of water and the solution standardised gravimetrically as CaF_2 and the strength was found to be 0.042 M.

Thorium nitrate solution: A stock solution of thorium was prepared by dissolving about 7 g. of thorium nitrate tetrahydrate (Merck) in 1 litre of water. This solution was standardised gravimetrically with phenylacetic acid[6] and its strength was found to be 0.0128 M.

Sodium alizarin sulphonate: 0.1 g. in 100 ml. of water.

SNADNS-dye solutions: 0.02 g. in 100 ml. of water.

Buffer solutions.: 1. prepared by mixing different amounts of N-sodium acetate solution and N hydrochchloric acid. 2. 0.2 M monochloroacetic acid in 0.2 M of its sodium salt.

Other chemicals: Phosphoric acid (85%), perchloric acid (75%), calcium fluoride, sodium carbonate, zinc oxide etc.

Analytical Procedure

An aliquot quantity of sodium fluoride solution was taken in a 250 ml. Erlenmeyer flask to which was added 5 ml. of buffer solution (Na-acetate-hydrochloric acid) and 5 ml. of 5% starch solution (freshly prepared and previously filtered through Whatman no. 3). After adding 1 ml. of the dye solution, the mixture was diluted to about 50 ml. and titration was carried out with standard thorium nitrate rapidly. Introduction of starch prevents the precipitation of ThF_4, acting as a protective colloid[7,12,20]. Titration should be completed quickly as the efficacy of starch solution is lost soon. At the end point the colour in the solution with SNADNS changes from red to pink, with di-SNADNS from pink to bluish-violet and with nitroso-SNADNS from yellow to pink. A blank titration was also carried out side by side to check the results. The process was repeated for solutions having different p_H-values in order to find out suitable pH range for titration using these dyes.

Table 1. *Effect of* p_H *in the Determination of Fluorine with SNADNS Dyes.* NaF = 0.05263 M., $Th(NO_3)_4$ = 0.0128 M

F taken mg.	p_H	F found by		
		SNADNS mg.	di-SNADNS mg.	Nitroso-SNADNS mg.
10	1.8	12.5	11.5	12.6
10	2.0	11.8	10.2	11.5
10	2.2	10.3	10.3	10.8
10	2.4	9.8	9.8	10.3
10	2.6	9.7	9.5	9.8
10	2.8	9.2	9.3	9.6
10	3.0	9.1	9.2	9.2
10	3.4	9.1	9.3	9.2

Table 2. *Test Procedure in Determining larger Amounts of Fluorine*

Sample.	F taken mg.	Vol. of 0.0128 M $Th(NO_3)_4$			Dye used
		Found ml.	Calc. ml.	Diff. mg.	
NaF	45	46.82	46.16	+ 0.64	SNADNS
	20	36.42	35.98	+ 0.43	,,
	20	20.62	20.56	+ 0.06	,,
	15	15.46	15.42	+ 0.04	,,
$NH_4F \cdot HF$	47.8	50.5	49.1	+ 1.36	,,
	23.9	25.0	24.6	+ 0.39	,,
	11.95	12.9	12.6	+ 0.29	,,
NaF	45	46.85	46.16	+ 0.67	di-SNADNS
	30	31.28	30.84	+ 0.43	,,
	25	26.00	25.70	+ 0.29	,,
	15	15.44	15.42	+ 0.02	,,
$NH_4F \cdot HF$	47.8	50.2	49.10	+ 1.10	,,
	23.9	24.9	24.60	+ 0.29	,,
	11.95	12.5	12.6	+ 0.09	,,
NaF	45	46.78	46.16	+ 0.51	Nitroso-SNADNS
	30	31.20	30.84	+ 0.33	,,
	20	20.60	20.56	+ 0.04	,,
	15	15.39	15.42	— 0.03	,,
$NH_4F \cdot HF$	47.8	49.9	49.1	+ 0.78	,,
	23.9	24.8	24.6	+ 0.19	,,
	11.95	12.5	12.6	— 0.09	,,
NaF	30	31.28	30.84	+ 0.43	Sodium alizarin
	20	10.59	20.56	+ 0.03	sulphonate
	15	15.43	15.42	— 0.01	,,

Results indicated in table 1 show that optimum pH for such titrations are 2.2,2 and 2.4 for SNADNS, di-SNADNS and nitroso-SNADNS respectively; infact a range from 2 to 2.8 is more or less suitable for the estimation with these dyes. Titrations were carried out with different quantities of sodium fluoride and ammoniumbifluoride solutions, using these dyes at their optimum p_H in order to test if

the process is stoichiometric. The results recorded in table 2 indicate that as high as 45 mg. of fluorine may be conveniently determined within the limits of experimental error. Some of the results have been compared with those obtained by carrying similar titration using alizarin sulphonate indicator, at p_H 2.9—3.4, adjusted by chloroacetate buffer and the results are found to agree favourably.

Table 3. *Determination of Microgram amounts of Fluorine*

F taken μg.	Volume of $Th(NO_3)_4$ (0.00128 M) added ml.			F found in μg.		
	SNADNS	di-SNADNS	Nitroso-SNADNS	SNADNS	di-SNADNS	Nitroso-SNADNS
75	0.78	0.73	0.75	78	73	75
60	0.62	0.61	0.59	62	61	59
50	0.52	0.48	0.50	52	48	50
40	0.43	0.41	0.41	43	41	41
30	0.32	0.30	0.31	32	30	31
26	0.24	0.25	0.27	24	25	27
25	0.23	0.25	0.26	23	25	26
22	0.19	0.20	0.24	19	20	24
16	0.11	0.12	0.17	11	12	17
15	—	0.10	0.11	—	10	11

Determination of Fluoride by Micro-Titration

The procedure for titrating microgram amounts of fluorine was the same as described before, excepting the use of a micro-burette, more dilute solutions of fluoride and thorium nitrate and 2 ml. of 0.02% dye solution, per 50 ml. solution. End points were more sharp in this titration as the bulk of ThF_4 formed was very small. The representative results tabulated in table 3, show that as low as 25 μg. of F per 50 ml. solution may be determined using SNADNS-dye, the lowest limit with di-SNADNS and nitroso-SNADNS are 20 mg. and 16 mg. respectively. Only sodium fluoride solution was used for such micro-titrations.

Determination of Fluorine in Minerals and Compounds

Samples of fluorite and cryolite containing about 10 to 70 mg. of fluorine were weighed into a nickel crucible. 0.5 g. of ZnO and 1.5 g. of sodium carbonate were mixed with it and the mixture was fused. After cooling the crucible and the contents were placed in a 250 ml. beaker with about 30 ml. water in the crucible. It was covered and heated on the steam bath. The soft mass was transferred with washing to the beaker. The mixture was boiled for 15 min and the residue was allowed to settle. The solution was then filtered into a Claisen flask, the residue being thoroughly washed several times with 2% sodium carbonate solution. To the filtrate was now added 20 ml. of perchloric acid and 2 ml. of phosphoric acid slowly with cooling if necessary[9]. The mixture was distilled into a 250 ml. receiver. When the temperature reached to 135° C, steam is passed through the solution, temperature being simultaneously raised to 140° C. About 150 ml. of the distillate were collected, at the rate of 4 ml. per min. In case of pure CaF_2, direct distillation was applied without any fusion, adding several small pieces of soft glass to the distilling flask to supply the silica, the temperature being kept between 135—155° C[15]. 40 ml. aliquot of the

Table 4. *Determination of Fluorine in insoluble Compounds and Minerals*

Samples	Wt. g.	% F recovered			
		SNADNS	di-SNADNS	Nitroso-SNADNS	Na-Alizarin-sulph.
CaF_2	0.1320	48.86	48.70	48.56	48.43
	0.1459	48.73	48.78	48.60	48.52
	0.0982	48.70	48.75	48.51	48.49
(Theo. 48,67%)					
Fluorite (Münstertal Germany)	0.1032	45.48	45.51	45.46	45.48
	0.1032	45.52	45.48	45.40	45.41
	0.1106	45.58	45.45	45.44	45.51
Cryolite. (Ivigtut, Greenland)	0.1131	42.9	42.41	42.40	42.50
	0.1131	42.86	42.50	42.42	42.42
	0.1073	42.75	42.59	42.53	42.48

distillate was transferred to a 250 ml. Erlenmeyer Flask and titrations with thorium nitrate were carried out as before, using the dyes. Results are entered in table 4. These have been compared with those obtained by similar titrations carried out using sodium alizarin sulphonate.

Effect of Interfering Ions

Most of the interfering ions are removed in the distillation of the minerals to obtain fluosilicic acid. In case of impure samples of NaF or CaF_2 containing Al, Fe, Ca, Mg etc., perchloric acid distillation is the best method for the removal of these impurities. Iron, copper, tin, zirconium and gold cause heavy interference if present in the fluorine solutions.

Summary

Larger and smaller amounts of fluorine have been determined by thorium nitrate titration using the dyes SNADNS, di-SNADNS and nitroso-SNADNS. Comparable results have been obtained in such titration at suitable p_H. The optimum p_H for the determination of fluorine using SNADNS, di-SNADNS and nitroso-SNADNS are 2.2, 2 and 2.4 respectively. The end points with all the dyes, specially with di-SNADNS and nitroso-SNADNS are very sharp and distinct. Micro-determination of fluorine may also be similarly performed and the method permits determination of 25, 20 and 16 microgram amounts of fluorine respectively. Fluorine present in minerals may also be estimated after carrying out Willard and Winters perchloric acid distillation.

Acknowledgement. The author likes to thank Dr. S. S. Guhasircar for his kind advice and helpful criticisms and to Mr. G. Banerjee for his kind interest and suggestions.

References

[1] Allen, N., and N. Furman: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4625 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **96**, 211 (1934). — [2] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **146**, 417 (1955). —

[3] Brunisholz, G., and J. Michod: Helv. chim. Acta **37**, 874 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 387 (1955). — [4] Dahle, D., and H. J. Wichmann: J. Assoc. off. agric. Chemists **19**, 320 (1936); **20**, 297 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **117**, 343 (1939); **129**, 421 (1949). — [5] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **149**, 270, 328 (1956). — [6] Datta, S. K. and G. Banerjee: Anal. chim. Acta **12**, 38 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 159 (1956). — [7] Ellis, J. F., and W. K. R. Musgrave: J. chem. Soc. (London) **1950**, 1969; cf. Z. analyt. Chem. **135**, 68 (1952). — [8] Fischer, J.: Z. analyt. Chem. **104**, 344 (1936). — [9] Grimaldi, F., and F. Cuttitta: Analyt. Chemistry **27**, 918 (1955). — [10] Horton, A. D., P. F. Thomason and F. J. Miller: Analyt. Chemistry **24**, 548 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 202 (1953). — [11] Meyer, R. J., and W. Schulz: Z. angew. Chem. **38**, 203 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **69**, 465 (1926). — [12] Milton: Analyst (London) **72**, 43 (1947). — [13] Musgrave, W. K. R., and Smith: J. chem. Soc. (London) **1949**, 3026. — [14] Pietzka, G., and P. Ehrlich: Angew. Chem. **65**, 131 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 149 (1954). — [15] Popov, A., and G. Knudson: Analyt. Chemistry **26**, 892 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 385 (1955). — [16] Reynolds, D. S.: J. Assoc. off. agric. Chemists **18**, 108 (1935). — [17] Reynolds, D. S., and W. L. Hill: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 21 (1939); cf. Z. analyt. Chem. **120**, 222 (1940). — [18] Saylor, J. H., C. H. Deal jr., M. E. Larkin, M. E. Tavenner and W. C. Vosburgh: Anal. chim. Acta **5**, 157 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 439 (1952). — [19] Shell, H. R., and R. L. Craig: Analyt. Chemistry **26**, 996 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 395 (1955). — [20] Stross et al.: Metallurgia **36**, 346 (1947). — [21] Willard, H. H., and O. B. Winter: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **96**, 213 (1934).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow, India

Studies on Paper Chromatography

1. Factors affecting 'R_f' and 'S' Values in the Case of impregnated Filter Papers

By

A. C. Chatterji and Hari Bhagwan

(Eingegangen am 11. November 1955)

Introduction

In view of a large amount of work on the formation of rhythmic structures in gels and chromatography with impregnated filter-papers, it occurred to us to undertake chromatographic separations in gels used for periodic precipitation; and at the same time to undertake ring formation with columns and impregnated papers used ordinarily for chromatographic separation. As a first step, various factors affecting chromatographic separation on impregnated filter papers have been studied.

Runge[13] was the first to use impregnated filter papers. Feigl[1] and Hopf[4] developed the spot tests. Flood[3] preferred alumina impregnated filter-papers to the column of alumina. Schindler and Reichstein[16] used $HCONH_2$-treated papers. Rutter[14] used papers treated with dilute cetyl trimethyl ammonium and salts[8] such as KNO_3. Wieland and Berg[18] used carboxyl paper; Wachtmeister[17] used borate and phosphate impregnated papers. Inoue and Noda[5] used filter papers with silicic acid. Laskowski and McCrone[7] used papers treated with 8-quinolinols. Fernando and Phillips[2] used papers treated with substituted 8-quinolinols. Milone and Cetini[9] have published three papers and have used agar-agar column, papers treated with the precipitating agent[11], and impregnated gelatin column[10] for the separation of inorganic substances. Schemjakin[15] has discussed the importance of chromatographic adsorption for the formation of rhythmic structures.

In this paper KI and K_2CrO_4 have been used as the precipitating agents, different colloids as the fixary agents and the metals of the first group as the diffusing cations. 60% C_2H_5OH : H_2O mixture has been used as the solvent. As the solvent rises in the strip, iodides or chromates of cations are precipitated. The chromatogram takes near about two hours to develop and at the end of this period a band of iodide or chromate is obtained in the white background produced by the depletion of the precipitating agent.

The effect of the following factors on 'R_f' value (the ratio of the distance moved by a given band to the distance moved by the solvent front) and '*S*', [spreading factor, defined by Laskowski and McCrone[7] as the ratio between final band width (B) and the initial band width (A) i. e. $S = B/A$] has been studied:

a) Width of the strip; b) length of unimpregnated zone in the strip; c) time of irrigation; d) content of water in ethyl alcohol; e) concentration of the solution used for spotting the paper; f) concentration of the precipitating agent in the solution used for impregnating papers with and without colloid; and g) concentration of the colloid with fixed quantity of the precipitating agent.

Finally 'R_f' and 'S' values have been determined by using different protective colloids as the fixary agents.

Experimental

A hooked brass disc with a stand, a glass sheet, a bell-jar and 50 ml. beakers were used for ascending chromatography. The edges of the jar were greased at the bottom to make the chamber air-tight.

Whatman No. 1 filter paper was used. Strips of desired length and width were cut. They were dipped in the impregnating solution, leaving 6—8 cm. of the strip at one end unimpregnated. The solution is allowed to drain off, and then they are

dried in air. In humid conditions the strips were dried in an oven below 50° C. Dried strips were pressed in between glass sheets and the extra unimpregnated strip is cut out.

To prepare the impregnating solution, the required quantity of the precipitating agent is weighed and dissolved in calculated volumes of water. The required quantity of colloid was weighed and added to the solution. The beaker was heated over a water-bath for about half an hour, till a clear solution was obtained. The reduced volume was made up after the solution cooled down.

For solution of cations nitrates of lead, silver and mercurous were used. The former two were dissolved in water and the latter in dilute nitric acid.

Drops of 0.005 ml. solution were kept on the strips by capillary pipettes, employing touch method. The drop was allowed to dry and its boundary marked by hard pencil.

60% v/v $C_2H_5OH:H_2O$ mixture was used in all these experiments. The water content of the mixture was kept constant by controlling the density of alcohol at frequent intervals.

Results and Discussion

a) Unless the strip is very narrow (0.5 or 1 cm.), its width usually does not affect 'S' and 'R_f' values. For clear specifications of the band, formed during the development of chromatogram, wider strips were preferred. 30 cm. long and 2.5 cm. broad strips were found to be the best.

b) With the increase of unimpregnated zone in the strip, the rise of the solvent front taken into account for the calculation of 'R_f' value, is decreased; hence lesser reproducibility of the 'R_f' value. This is in conformity with the observations of Kowkabany and Cassidy[6]. Only 3 cm. of the strip were left unimpregnated. 1 cm. below the line of impregnation a pencil line was drawn and in its middle the spot of the solution was kept.

c) Usually the chromatogram is completely developed in two hours, at the end of which period, the solvent registers a rise of 10—12 cm. In highly viscous colloid impregnated papers the solvent rises slowly. In such cases they should be developed for a longer period.

d) The lower content of water in the solvent mixture was found to give more constant 'R_f' values; with higher concentration the irregularity of bands increased.

e) The strips were impregnated with 20% KI and K_2CrO_4 solutions. Varying concentrations of cation solution were kept. 'R_f' and 'S' values obtained here are given in table 1 (p. 342). For calculation of 'R_f' values, distance of the band has been measured from its middle zone.

The results show that with the decrease in the concentration of the solution of the drop the 'R_f' and 'S' values decrease i. e. band width becomes shorter. Parallel experiments were done with strips containing colloid and the precipitating agent. Same observation was made.

f) 1. *Without Colloid*. To get broader bands and more accurate 'S' and 'R_f' values, 10% solutions were used to spot the strips, which were impregnated with varying concentrations of KI and K_2CrO_4. The results are given in table 2 (p. 342).

Table 1*. *'S' and 'R_f' Values obtained by varying Concentration of the Cation Solution for Spotting Paper*

Pptg. agent	Cation	Value	Concentration					
			40%	30%	20%	10%	5%	2%
KI	Pb^{++}	S	5.7	5.0	4.3	3.7	2.7	1.2
		R_f	0.22	0.20	0.18	0.16	0.12	0.07
	Hg^{+}	S	5.4	4.7	4.2	3.3	2.0	0.19
		R_f	0.25	0.21	0.18	0.16	0.11	0.05
	Ag^{+}	S	4.8	4.3	4.2	3.7	2.1	0.9
		R_f	0.21	0.19	0.18	0.17	0.09	0.05
K_2CrO_4	Pb^{++}	S	4.0	3.3	3.0	2.2	1.2	0.8
		R_f	0.22	0.20	0.20	0.13	0.07	0.05
	Hg^{+}	S	4.5	3.7	3.3	2.2	1.5	0.7
		R_f	0.24	0.20	0.18	0.09	0.06	0.03
	Ag^{+}	S	4.0	3.8	2.7	2.0	1.4	1.1
		R_f	0.24	0.22	0.17	0.12	0.08	0.06

* All the strips were impregnated with solution containing 20% precipitating agent.

Table 2*. *'S' and 'R_f' Values obtained by varying Concentration of the Precipitating Agent (without Colloid), used for Impregnating Papers*

Pptg. agent	Cation	Value	Concentration						
			30%	25%	20%	15%	10%	5%	1%
KI	Pb^{++}	S	1.3	3.5	3.7	4.7	5.2	5.6	6.1
		R_f	0.06	0.15	0.16	0.29	0.31	0.36	0.42
	Hg^{+}	S	1.5	2.6	3.3	3.7	3.9	4.7	5.3
		R_f	0.07	0.13	0.16	0.27	0.30	0.38	0.46
	Ag^{+}	S	2.5	2.6	3.7	4.2	4.8	5.6	7.0
		R_f	0.10	0.15	0.17	0.27	0.29	0.36	0.41
K_2CrO_4	Pb^{++}	S	0.9	1.1	2.2	3.3	4.3	5.1	6.1
		R_f	0.05	0.07	0.13	0.19	0.23	0.26	0.26
	Hg^{+}	S	0.7	1.2	2.2	3.2	4.2	5.3	6.1
		R_f	0.04	0.07	0.09	0.15	0.22	0.33	0.40
	Ag^{+}	S	1.3	1.8	2.0	3.4	4.3	5.6	5.8
		R_f	0.08	0.10	0.12	0.18	0.25	0.33	0.38

* All the strips were spotted with 10% cation solution.

It is obvious from the table that with the rise in the concentration of the impregnating solution, the bands of iodides and chromates decrease in their width, thus decreasing their 'R_f' and 'S' values. These results are in agreement with the observations of Nash and Smashey[12], who used buffer paper strips for the chromatography of polymyxins.

2. *With Colloid.* Fixed quantities of agar-agar and gelatin (1 %) were taken and varying amounts of KI and K_2CrO_4 were added. Other conditions were same as above. The results are given in table 3.

Table 3*. *'S' and 'R$_f$' Values obtained by varying Concentration of the Precipitating Agent (with fixed Quantity of Colloid), used for Impregnating Papers*

Colloid 1%	Pptg. agent	Cation	Concentration 'S' 1%	2%	5%	10%	20%	'R$_f$' 1%	2%	5%	10%	20%
Agaragar	KI	Pb^{++}	5.3	5.1	4.1	2.2	1.5	0.40	0.37	0.35	0.19	0.12
		Hg^{+}	3.1	2.9	2.5	1.3	1.4	0.33	0.29	0.27	0.15	0.11
		Ag^{+}	4.5	3.5	3.1	2.3	1.6	0.37	0.31	0.27	0.19	0.13
Gelatin	KI	Pb^{++}	4.5	4.0	3.8	3.0	2.5	0.34	0.30	0.26	0.24	0.18
		Hg^{+}	4.3	4.0	3.8	3.5	2.9	0.38	0.36	0.34	0.28	0.19
		Ag^{+}	5.6	5.1	4.9	3.8	2.9	0.36	0.34	0.33	0.28	0.18
Agaragar	K_2CrO_4	Pb^{++}	5.3	4.5	4.0	3.4	2.5	0.36	0.31	0.29	0.27	0.19
		Hg^{+}	5.4	3.8	3.3	2.7	1.9	0.43	0.38	0.33	0.27	0.19
		Ag^{+}	5.3	4.5	4.2	3.7	2.3	0.31	0.29	0.27	0.25	0.18
Gelatin	K_2CrO_4	Pb^{++}	5.4	5.3	5.0	3.6	2.4	0.39	0.36	0.34	0.27	0.15
		Hg^{+}	4.8	4.6	4.2	3.3	1.7	0.36	0.34	0.32	0.26	0.13
		Ag^{+}	5.5	5.1	4.3	4.1	2.2	0.39	0.37	0.31	0.29	0.17

* All strips were spotted with 10% cation solution.

Table 4*. *'S' and 'R$_f$' Values obtained by varying Concentration of the Colloid (fixed Concentration of the Precipitating Agent), used for Impregnating Papers*

Colloid	Pptg. agent	Cation	Conc. of the colloid 'S' 1%	2%	3%	4%	5%	'R$_f$' 1%	2%	3%	4%	5%
Agaragar	KI	Pb^{++}	5.3	2.3	1.8	1.2	—	0.40	0.37	0.22	0.20	—
		Hg^{+}	3.1	1.5	1.3	1.3	—	0.33	0.27	0.16	0.16	—
		Ag^{+}	4.5	3.1	1.8	1.8	—	0.37	0.27	0.18	0.15	—
Gelatin	KI	Pb^{++}	4.5	3.3	2.6	2.6	2.6	0.37	0.27	0.24	0.23	0.21
		Hg^{+}	4.3	4.1	3.2	2.7	2.7	0.36	0.32	0.29	0.28	0.27
		Ag^{+}	5.6	3.5	2.7	2.1	2.0	0.43	0.27	0.23	0.21	0.26
Gelatin	K_2CrO_4	Pb^{++}	5.4	2.3	2.2	2.1	2.0	0.39	0.19	0.18	0.18	0.16
		Hg^{+}	4.8	2.4	1.8	1.6	1.3	0.36	0.22	0.13	0.13	0.13
		Ag^{+}	5.5	2.8	2.6	2.2	2.1	0.39	0.25	0.24	0.24	0.23
Agaragar	K_2CrO_4	Pb^{++}	5.3	1.5	1.3	1.0	—	0.36	0.13	0.11	0.10	—
		Hg^{+}	5.4	1.9	1.5	0.8	—	0.43	0.15	0.14	0.06	—
		Ag^{+}	5.3	2.2	1.6	1.4	—	0.34	0.21	0.15	0.13	

* 5% precipitating agent was used; strips were spotted with 10% solution.

As in the previous case, it was found that with higher concentrations, bands tended to become restricted in their width. It should be noted that with the addition of colloid, the values of 'S' and 'R$_f$' have further decreased for the same concentration of precipitating agent in the impregnating solution.

g) With the increase in concentration of agar-agar the bands were more uniform and their spreading factor and 'R$_f$' values registered a

Table 5*. *Use of different Colloids*

Protective colloid	Pptg. agent	'S'			'R_f'			Remarks
		Pb^{++}	Hg^{+}	Ag^{+}	Pb^{++}	Hg^{+}	Ag^{+}	
1. Agaragar	K_2CrO_4	2.0	1.5	2.7	0.19	0.15	0.28	Uniform bands
	KI	1.4	1.4	1.5	0.21	0.21	0.21	„ „
2. Starch	K_2CrO_4	2.0	1.5	2.1	0.13	0.11	0.15	Uniform bands
	KI	2.1	1.2	4.3	0.15	0.12	0.28	„ „
3. Dextrin	K_2CrO_4	1.9	2.0	2.6	0.13	0.15	0.17	Uniform bands
	KI	2.0	1.9	6.2	0.14	0.18	0.33	Not uniform
4. Sodium oleate	K_2CrO_4	0.5	0.5	0.8	0.12	0.09	0.23	Uniform bands
	KI	1.0	0.7	—	0.26	0.28	—	but rise slow
5. Gelatin	K_2CrO_4	1.9	1.6	1.6	0.17	0.14	0.14	Not uniform
	KI	2.0	1.4	2.8	0.18	0.13	0.20	„ „
6. Gum	K_2CrO_4	1.4	0.8	2.6	0.09	0.05	0.16	Not uniform
	KI	1.6	0.5	3.9	0.14	0.05	0.23	„ „
7. Isinglass	K_2CrO_4	2.0	2.6	2.6	0.16	0.20	0.22	Not uniform
	KI	2.4	1.1	1.9	0.21	0.11	0.14	„ „
8. Sod. Lys-albinate	K_2CrO_4	2.4	1.7	2.7	0.19	0.13	0.22	Uniform bands
	KI	4.2	—	4.0	0.35	0.00	0.30	„ „
9. Sod.Prot-albinate	K_2CrO_4	0.7	1.3	1.9	0.06	0.11	0.19	Not uniform
	KI	—	—	2.8	—	—	0.21	„ „

* Impregnating solution contains 5% precipitating agent and 2% colloid; strips were spotted with 5% cation solution.

further decrease. In the case of gelatin irregularity of bands increased with the increase in the concentration of the colloid and the values given are very approximate (table 4, p. 343).

In table 5 are tabulated 'R_f' and 'S' values of cations on the strips impregnated with different protective colloids and precipitating agent. In this case 5% cation solution was used to spot the strips, rest of the conditions being same. The first three protective colloids have been found satisfactory as the impregnating media.

Experimental error

The 'R_f' and 'S' values listed are the mean of several determinations run on strips from different sheets of paper impregnated at different times. In most cases the 'R_f' value was reproducible to $\pm$ 0.02, the 'S' factor varied by 0.5. The fluctuations in the case of mercurous are more marked.

Conclusion

By controlling the concentration of the precipitating agent and the protective colloid in the impregnating solution and the concentration of solution for spotting paper, the 'R_f' and 'S' values of cations can be

altered as desired by using filter papers partially impregnated with the precipitating agent and protective colloid as the fixary agent. Various factors affecting 'R_f' and 'S' values have been studied. In no case the formation of rhythmic structures has been noted. Further work is in progress.

References

[1] Feigl, F.: Manual of Spot Tests, Acad. Press, New York 1943, Fourth Edition 1954. — [2] Fernando, Q., and J. P. Phillips: Analyt. Chemistry **25**, 819 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 453 (1954). — [3] Flood, H.: Discuss. Faraday Soc. **7**, 190 (1949). — [4] Hopf, P. P.: J. chem. Soc. (London) **68**, 785 (1946). — [5] Inoue, Y., and M. Noda: J. Oil Chemists' Soc., Japan **1**, 5 (1952). — [6] Kowkabany, G. N., and H. G. Cassidy: Analyt. Chemistry **24**, 643 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 198 (1953). — [7] Laskowski, D. E., and W. C. McCrone: Analyt. Chemistry **23**, 1579 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 290 (1952). — [8] Lederer, M.: Anal. chim. Acta **7**, 458 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 131 (1954). — [9] Milone, M., and G. Cetini: Ann. Chimica **43**, 648 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 441 (1954). — [10] Milone, M., and G. Cetini: Ann. Chimica **43**, 659 (1953). — [11] Milone, M., G. Cetini, and F. Ricca: Ann. Chimica **43**, 652 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 119 (1955). — [12] Nash, H. A., and A. R. Smashey: Arch. Biochemistry **30**, 237 (1951). — [13] Runge, F. F.: Patterns collected in the manuscript entitled „Der Bildungstrieb der Stoffe", 1855. — [14] Rutter, L.: Nature (London) **166**, 273 (1950). — [15] Schemjakin, F. M.: Kolloid. Ž. **12**, 392 (1950). — [16] Schindler, O., and T. Reichstein: Helv. chim. Acta **34**, 108 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 215 (1953). — [17] Wachtmeister, C. A.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **5**, 976 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 145 (1952). — [18] Wieland, Th., and A. Berg: Angew. Chem. **64**, 418 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 289 (1953).

Prof. A. C. Chatterji, Head of the Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow, India

National Research Council, Dokki-Cairo

Komplexometrische Titrationen in stärker saurem Medium. Rücktitration mit Wismutnitrat gegen Brenzcatechinviolett

Von

H. Flaschka und F. Sadek

(Eingegangen am 21. November 1955)

Um die Selektivität komplexometrischer Titrationen zu steigern, hat man außer der Verwendung von geeigneten Maskierungsmitteln die Möglichkeit, bei niederen pH-Werten zu titrieren, denn nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Metall-Ionen bildet mit Komplexon so starke Komplexe, daß auch noch in stärker saurem Medium gearbeitet werden kann. Die erste Anwendung dieses Prinzips war die Titration von

Eisen gegen Tiron und von Wismut gegen seinen eigenen Jodokomplex[16]. Beide Verfahren arbeiten bei p_H 2—3 und sind sehr selektiv. Die bei p_H 5—6 vorgenommene Rücktitration mit Eisenlösung mit potentiometrischem Endpunkt[14] gestattete erstmals die Bestimmung einiger anderer Metalle neben den Erdalkalien. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden mit Thorium gegen Alizarin S unternommen[6, 8], ferner seien Titrationen gegen das Brown-Hayessche Indicatorsystem genannt[1, 5]. Alle diese Verfahren und einige andere mehr kommen selten unter p_H 5, höchstens nahe 4. Sie sind also nur zur Ausschaltung der Erdalkalien geeignet, somit wenig selektiv und werden bereits durch größere Mengen Mangan gestört. Als erschwerend kommt hinzu, daß wir im sauren Bereich nur wenig Maskierungsmittel kennen. Titrationen in essigsaurem Medium wurden durch die Einführung von PAN als Indicator möglich[3, 4]. Gegen diesen läßt sich auch Indium[2] bei p_H 2,5 weitgehend selektiv titrieren. In ähnlich stark saurem Gebiete liegen die Titrationsbedingungen für Wismut[10] und Thorium[17] gegen Brenzcatechinviolett. Es war zu erwarten, daß einige Metalle mit hohen Stabilitätskonstanten durch Rücktitration mit Wismutlösung bei sehr scharfem Endpunkt genau und selektiv titriert werden könnten.

Die direkte Bestimmung von Wismut und Thorium wird nach den Angaben von Malát u. Mitarb.[10, 17], Přibil[12], sowie Schwarzenbach[15] nur durch Th bzw. Bi, Fe, Sb, Hg und Zr gestört. Komplexbildende Anionen wie Jodid, Tartrat, Fluorid, Oxalat usw. müssen abwesend sein. Chlorid stört wegen der raschen Bildung schwerlöslicher, nur langsam reagierender Hydrolyseprodukte. Schwarzenbach[15] empfiehlt zur Eliminierung dieser Störung, einen Komplexonüberschuß mit Wismutlösung zurückzutitrieren. In reinen Wismutlösungen und neben einigen Metallen (siehe später) gibt dieses Verfahren ausgezeichnete Werte. In Gegenwart anderer Metalle jedoch fanden wir die Titration schwer oder überhaupt nicht durchführbar. Dies ist keineswegs auf das Chlorid-Ion allein zurückzuführen, denn auch in dessen Abwesenheit ist die Rücktitration nicht oder nur unter besonderen Umständen möglich. Das Bemerkenswerte an diesen Befunden ist, daß die Störung bei einigen jener Metalle auftreten, die bei der direkten Titration selbst in sehr großen Mengen keinen Grund zu Klagen geben, wie z. B. Ni, Cu oder Al. Dies gab Veranlassung zu einer näheren Untersuchung, in deren Verlauf Möglichkeiten zur Bestimmung einiger weiterer Elemente in stark saurer Lösung gefunden wurden.

Die Rücktitration

Betrachtet man die Rücktitration theoretisch unter der Annahme, daß Komplexbildungs-, Zerfalls- und Verdrängungsreaktionen momentan ablaufen, so spielt sich nach dem Abbinden des Komplexonüberschusses

bei der Zugabe des ersten überschüssigen Tropfens der zur Rücktitration verwendeten Metallsalzlösung folgende Reaktion ab:

$$[MY] + Mr \rightleftarrows [MrY] + M. \tag{1}$$

Hierbei ist M das zu bestimmende, Mr das zur Rücktitration verwendete Metall und Y das Komplexon-Anion. Von der Angabe der Ladungszeichen ist zwecks Vereinfachung Abstand genommen.

Damit die Reaktion nicht in einem störenden Ausmaße nach rechts verläuft, muß das Metall M stärker als Mr gebunden werden. Es ist also die Bedingung zu erfüllen:

$$K_{MY} \gg K_{MrY}, \tag{2}$$

wenn K die Stabilitätskonstanten der Komplexonate bezeichnet. Dies berücksichtigt aber die tatsächlichen Verhältnisse noch keineswegs, denn bei der Titration ist noch ein Indicator anwesend, der ebenfalls Komplexe bildet. Nehmen wir vereinfachend an, daß der Indicator nur mit Mr, nicht aber mit M reagiert, so gilt für den ersten Tropfen Überschuß an Mr die Gleichung:

$$Mr + I \rightleftarrows [MrI], \tag{3}$$

wobei mit I das Indicator-Anion bezeichnet sei.

Ist die Konstante K_{MrI} hinreichend groß, so kann die der Gleichung (1) analoge Störreaktion nicht ablaufen:

$$[MY] + [MrI] \rightleftarrows [MrY] + M + I. \tag{4}$$

Die Titration wird möglich, auch wenn Bedingung (2) nicht erfüllt ist, da Mr durch I abgefangen wird.

Bilden beide Metalle Indicatorkomplexe, so gilt

$$[MY] + [MrI] \rightleftarrows [MI] + [MrY]. \tag{5}$$

Um die Titration zu ermöglichen, muß gefordert werden, daß MI alle Bedingungen zur Endpunktsindication erfüllt, oder es muß gelten[11]:

$$K_{MY} \cdot K_{MrI} > K_{MI} \cdot K_{MrY}. \tag{6}$$

Nun ist aber die Voraussetzung momentaner Reaktionsabläufe in der Praxis nicht immer gegeben. Ist z. B. $[MY]$ ein „robuster" Komplex, d. h. reagiert er sehr langsam, so kann die Rücktitration durchgeführt werden, ehe die Reaktionen (1) oder (5) ablaufen, so daß die Bedingungen (2) und (6) nicht erfüllt sein müssen. Dieser Fall ist bei der Rücktitration von Komplexüberschuß mit Zinkmaßlösung bei der Aluminiumbestimmung[13] oder dem bereits erwähnten Verfahren mit Eisenmaßlösung der Fall. Auch Nickel und Kobalt[9] können z. B. unter Verwendung von Eriochromschwarz T mit Zink zurücktitriert werden, obwohl direkte Titrationen gegen diesen Indicator bereits durch Spuren der beiden Metalle (Blockierung des Farbstoffes) gestört werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Komplexe ist also für die Praxis von größter Bedeutung (vgl. Schwarzenbachs Berechnung der Silbertitration[15], Seite 81). Jedoch auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit spielt eine beträchtliche Rolle, insofern man unter Umständen hemmende Einflüsse durch Erwärmen beseitigen oder durch Abkühlen Hemmungen einführen kann.

Für die obigen, prinzipiellen Überlegungen wurde mit den Konstanten der Normalkomplexe gerechnet. De facto sind aber die scheinbaren Konstanten zu verwenden, die sich aus denen der Normalkonstanten gemäß $K' = K/\alpha \cdot \beta$ berechnen lassen, wobei α den Einfluß der H^+-Ionenkonzentration und β allfällig anwesende weitere Komplexbildner berücksichtigt (siehe Schwarzenbach[15]). Da ferner noch mit dem Auftreten von sauren oder Hydroxokomplexonaten zu rechnen ist, stellt sich die Rücktitration als ein sehr komplexes Gebiet dar, bei dem über allfällige Möglichkeiten in vielen Fällen nur das Experiment die letzte Entscheidung treffen kann.

Störungen der Rücktitration mit Wismut durch Kationen

Nach dem eben Erläuterten wird es verständlich, warum die Rücktitration mit Wismut durch einige Metalle erschwert oder gestört wird, die bei der direkten Bestimmung keinen Grund zu Klagen geben.

Kupfer. Versetzt man eine Lösung von Kupferkomplexonat bei p_H 2—3 mit Brenzcatechinviolett und läßt Wismutlösung zutropfen, so färbt der erste Tropfen bereits violett. Die Färbung bleicht jedoch rasch aus. Bei weiterem Zutropfen erfolgt das Ausbleichen immer langsamer. Es gelingt jedoch bei nicht zu großen Kupfermengen und hinreichendem Warten eine beständige Färbung zu erzielen; man findet nach der Berechnung das gesamte Komplexon vor. Dies ist auch unter Eiskühlung[7] möglich. In der Wärme geht die Verdrängung schneller. Die Temperaturabhängigkeit ist also nicht sehr groß.

Nickel. Wiederholt man das Experiment mit Nickel, so verläuft es völlig anders. Bei Zimmertemperatur wird nur ein Teil des Nickels mit annehmbarer Geschwindigkeit verdrängt. In der Siedehitze kann man unter Zugabe von etwas Wismutüberschuß alles Nickel verdrängen und den Wismutüberschuß dann mit Komplexen zurücktitrieren. Aus den beiden Verbrauchen errechnet sich die Gesamtmenge vorgelegten Komplexons. In Eiskühlung jedoch bleibt das Nickel eingefroren. Dieser hohe Temperaturkoeffizient ermöglicht eine hoch selektive Bestimmung des Nickels[7]. Natürlich wird bei der eben beschriebenen Art der Titration in der Siedehitze de facto die Rücktitration im letzten Teil in eine direkte verwandelt, womit die Anwendung zur Ausschaltung von z. B. Chloridstörungen illusorisch wird.

Aluminium. Noch schlimmer liegt der Fall beim Aluminium, dessen Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit äußerst klein ist. Die Verdrängung in der Siedehitze gelingt zwar, aber die Rücktitration des Wismutüberschusses ist mit derart schlechtem Endpunkt behaftet, daß Aluminium außer in sehr geringen Mengen praktisch bei der Rücktitration immer stört. Die an sich sehr wünschenswerte Möglichkeit eines Einfrierens besteht beim Aluminium leider nicht.

Kobalt. Dieses macht kaum Schwierigkeiten. Größere Mengen stören durch intensive Eigenfärbung.

Chrom. Dreiwertiges Chrom reagiert mit Komplexon derart träge, daß zur vollständigen Überführung in das Komplexonat länger dauerndes Kochen nötig ist[9]. Seine intensive Eigenfarbe verbietet die Anwesenheit größerer Mengen. Bei Arbeiten in heißen Lösungen kann unter Umständen mit einem Eintritt von Chrom ins Komplexonat gerechnet werden.

Zirkonium. Dieses Element stört die direkte und indirekte Titration immer, da es mit dem Brenzcatechinviolett einen stärkeren Komplex bildet als mit Komplexon und somit den Indicator blockiert.

Quecksilber. Für die direkte Titration ist Quecksilber als Störmetall angegeben[15]. Nun haben jedoch Flaschka u. Püschel[7] bei der Nickeltitration in Eiskühlung keine Störung selbst mit 30 mg Hg^{2+} beobachten können. Diese bemerkenswerte Diskrepanz der Angaben ist nicht auf Rücktitration oder Eiskühlung zurückzuführen, sondern klärt sich zwanglos aus folgendem. Verwendet man eine Quecksilber*nitrat*lösung, so treten Störungen auf. Erwärmen beseitigt sie nicht. Andererseits läßt sich Quecksilber aber auch nicht einfrieren. Arbeitet man jedoch, wie es die letztgenannten Autoren taten, mit Quecksilber*chlorid*lösung, so tritt keine Störung auf, da das Quecksilber durch das Chlorid komplexmäßig stark beansprucht wird. Da nun Quecksilber ein stabileres Komplexonat bildet als Gallium, letzteres sich aber durch Rücktitration mit Wismut bestimmen läßt (siehe unten), muß gefolgert werden, daß das Quecksilber auch in der Nitratlösung hinreichend stark beansprucht ist, um eine scheinbar niedrigere Konstante vorzutäuschen. Zugabe von etwas Natriumchloridlösung behebt die Störung durch Quecksilber sofort.

Eisen. Die direkte Titration wird durch Eisen gestört, weil es einmal mittitriert wird, zum anderen aber den Indicator zerstört[12]. Reine Eisenlösungen geben bei der Rücktitration vorzügliche Resultate. Auch neben anderen Metallen, die unten als harmlos bezeichnet sind, erhält man einwandfreie Werte. Ist man jedoch gezwungen, in der Hitze zu arbeiten, so wird genügend Eisen verdrängt, um den Indicator zu zerstören. Zugabe einer weiteren Portion, die sehr rasch erneuert werden muß, gibt einen unreproduzierbaren Endpunkt und starke Mißfärbung

der Lösung. Das Verfahren wäre für Eisen wegen des sehr scharfen Endpunktes an sich sehr günstig, versagt aber natürlich in Gegenwart selbst mäßiger Mengen von Aluminium vollständig, so daß auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde. Eigenartig ist das Verhalten in Gegenwart von Kobalt. Dieses stört die Rücktitrationen mit Wismut sonst nicht, ergibt aber neben Eisen mit steigenden Kobaltgehalten parallellaufend Überwerte für das Eisen.

Indium. Dieses Element wurde bisher noch nicht untersucht. Es läßt sich nach dem neuen Verfahren titrieren und ist somit auch für die direkte Titration den schon bekannten Störelementen anzufügen.

Gallium verhält sich wie Indium.

Thorium läßt sich wie Wismut direkt und indirekt titrieren, es stört natürlich durch Miterfassung die Bestimmung der anderen genannten Elemente. Hin- und Rücktitration werden selbst durch kleine Mengen von Sulfat schwer gestört, da man einen untragbar unscharfen Endpunkt erhält. Unter der Einwirkung von Sulfat wird Thorium durch Wismut verdrängt, es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Sulfato- und Indicatorkomplex ein und erst nach Abbinden des vorhandenen Sulfates tritt eine stärkere Färbung des Indicators ein, jedoch nicht mehr im stöchiometrischen Endpunkt. Bei Anwesenheit genügender Sulfatmengen findet man überhaupt kein Thorium, ohne daß jedoch auf diesem Wege eine Maskierung des Thoriums z. B. zur Alleinbestimmung von Wismut möglich wäre.

Sonstige Metalle. Wie bei der direkten Titration sind ohne Einfluß und zum Teil selbst in beträchtlichen Überschüssen völlig harmlos: Einwertige Metalle, NH_4, Erdalkalien. Mn, Zn, Cd, Pb, UO_2^{2+}, Seltene Erden (zur Prüfung standen nur zur Verfügung La, Ce und Y). Vanadat stört durch Bildung eines Niederschlages und verhindert einen Endpunkt.

Titrationen neben Sulfat-Ion

Bei der Prüfung auf allfällige Störungen durch Mangan und Magnesium wurden anfangs die Lösungen der Sulfate der beiden Metalle verwendet. Während bei der Bestimmung von 3 ml 0,01 m Wismutnitratlösung 5 ml 0,1 m Magnesiumsulfatlösung keine Veränderung verursachten, war bei der gleichen Menge Mangansulfat der Endpunkt schleppend, wenngleich nicht in einem Ausmaße, daß die Titration unmöglich geworden wäre. Bei Zusatz von Mangannitrat, war jedoch der Umschlag bei der doppelten und dreifachen Menge durchaus scharf. Das stärker bindende Mangan verschiebt das Gleichgewicht (1) doch genügend weit nach rechts, so daß störende Mengen basischen Sulfates entstehen, bzw. vorgebildet werden können, wenngleich die Lösung noch keine

Trübung zeigt. Diese Beobachtung gab Veranlassung, die Titrationen in Gegenwart von Sulfat zu untersuchen, zumal darüber in der Literatur keine Angaben zu finden sind.

Wie zu erwarten ist, wird die Rücktitration mit Wismut immer schwieriger, je mehr Sulfat anwesend ist und je stabiler oder träger reagierend die Komplexonate der sonst noch vorhandenen Metalle sind. Arbeiten z. B. neben Nickel in heißer Lösung führt unweigerlich zu einer Trübung.

Es wurde jedoch ein einfacher Weg zur Ausschaltung selbst beträchtlicher Mengen von Sulfat gefunden. Versetzt man die saure Probelösung mit Überschuß an Komplexon, bringt auf p_H 2—3 und fügt nunmehr Bariumnitrat zu, so fällt alles Sulfat aus und die Titration kann neben dem Niederschlag durchgeführt werden. Dieser Weg mag Möglichkeiten eröffnen, auch an Proben zu arbeiten, die durch Salpetersäure allein nicht aufgeschlossen werden können, oder störendes Chlorid durch Abrauchen mit Schwefelsäure zu entfernen.

Ein Punkt ist bei der Angelegenheit jedoch zu beachten. Legt man z. B. 3,00 ml 0,01 m Komplexonlösung vor, versetzt sie mit Natriumsulfat, bringt auf p_H 2—3 und fällt nun das Sulfat wie eben beschrieben, so findet man bei der Rücktitration mit 0,01 m Wismutlösung nur etwa 1,8—2,5 ml des Komplexons wieder. Es wurde also in den Niederschlag mitgerissen. Wiederholt man das Experiment wie oben, jedoch in Gegenwart von etwas überschüssigem Zinknitrat, so findet sich für das Komplexon nahezu der theoretische Wert (höchstens 0,04 ml zu wenig). Das vorliegende Zinkkomplexonat verhindert also ein Mitreißen in den Bariumsulfatniederschlag. Dies ist gegebenenfalls bei der Ausschaltung von Sulfatstörungen zu beachten. Nötigenfalls ist ein die Rücktitration nicht beeinflussendes Metall-Ion zuzugeben.

Stets muß bei Anwesenheit von Sulfat im Endpunkt auf ein verzögertes Einstellen der Färbung bzw. ein Nachröten des Gelbs geachtet werden. (Langsame Tropfenfolge und Warten!).

Störungen durch Chlorid

Für dieses Störelement gelten die beim Sulfat gemachten Beobachtungen in verstärktem Maße. Sieht man von Cu und vor allem von Ni und Al ab, so ist das Verfahren der Rücktitration durchaus brauchbar. 3,0 ml 0,01 m Wismutlösung ließen sich noch neben 5 ml 0,1 m NaCl gut titrieren. Jedoch darf nicht heiß titriert werden.

Versuche, das Chlorid analog dem obigen Verfahren durch Zusatz von Silbernitrat zu entfernen, sind völlig fehlgeschlagen. Der Niederschlag absorbiert den Indicator, verfärbt sich selbst und reißt (auch neben Fremdmetallen) immer Komplexonate mit, so daß selbst Abfiltrieren nutzlos ist.

Experimenteller Teil

Lösungen und Reagentien

0,01 m Komplexlösung wurde durch Einwaage von 3,722 g getrockneter Substanz und Auffüllen zu 1 Liter hergestellt.

0,01 m Wismutnitratlösung wurde durch Auflösen reinsten Metalles (2,0900 g) in konz. Salpetersäure und Auffüllen zu 1 Liter hergestellt. Die fertige Lösung sei 0,5—1 n an Säure, um Hydrolyse zu vermeiden.

Beide Lösungen wurden gegeneinander gestellt und waren faktorfrei. 0,01 m Galliumnitrat- und 0,01 m Indiumnitratlösung wurden durch Auflösen der berechneten Mengen der reinsten Metalle in Salpetersäure hergestellt.

Brenzcatechinviolett, 0,1%ige wäßrige Lösung.

Alle anderen Metallsalzlösungen wurden aus (p.a.)-Präparaten hergestellt. Soweit nicht anders angegeben ist, wurden die Lösungen der Nitrate verwendet.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Bi, In, Ga, Th und Fe

Die Probelösung wird mit einem auf das zu bestimmende Metall berechneten Überschuß an Komplexonlösung versetzt und der p_H-Wert auf 2—3 eingestellt. Nach Zugabe von 2—3 Tropfen Indicatorlösung und gegebenenfalls Verdünnungen zu etwa 80—100 ml titriert man mit Wismutlösung auf Violett bis Blau zurück. Nun stellt man mit Komplexonlösung auf den genauen Endpunkt: rein gelb. Ein erneutes Umfärben mit Wismut und Wiederaustitrieren mit Komplexon („Pendeltitration"), wonach man die Mittelwerte mehrerer Ablesungen zur Berechnung nimmt, vermindern den Ablese- und Tropfenfehler. Bezüglich Störungen durch Kationen und Anionen sehe man im Textteil nach.

Arbeitsvorschrift zur Ausschaltung von Sulfat

Die Probelösung wird mit Komplexonüberschuß und notfalls mit Zinknitrat (siehe Textteil) versetzt, auf p_H 2—3 gebracht und nun mit genügend 1 m Bariumnitratlösung unter Rühren versetzt, um alles Sulfat zu fällen. Alsdann gibt man Indicator zu und titriert wie oben angeführt.

Der Indicator darf erst nach der Fällung zugesetzt werden, da er anderenfalls mit dem Bariumsulfat mitgerissen wird.

Bei der Titration ist zu beachten, daß durch die Reaktion

$$Bi^{3+} + [H_2Y]^{2-} \rightleftarrows [BiY]^- + 2\,H^+$$

eine laufende Steigerung der Acidität erfolgt. In der Nähe des Endpunktes ist also eine Kontrolle und nötigenfalls Neueinstellung des p_H-Wertes durchzuführen.

Wie die Tabellen zeigen sind die erhaltenen Werte sehr gut. Selbst in Anwesenheit erheblicher Mengen von Fremd-Ionen ist die Titration auf Bruchteile eines Tropfens genau. Die Titrationen wurden außer mit 0,01 m Lösungen auch mit 0,1 m Lösungen durchgeführt. Die Eigenfärbung von Fremd-Ionen, so wie Hydrolysereaktionen und Trübungen durch örtliche Überkonzentrationen treten hier jedoch in verstärktem Maße in Erscheinung. Wenngleich die Resultate ähnlich gut liegen, wie in 0,01 m-Lösungen, sofern man langsam vorgeht, ist doch anzuraten, in verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Zuletzt sei noch vermerkt, daß die Titration mit Wismut eine ziemlich universelle Möglichkeit zur Bestimmung von Komplexon in pharmazeutischen Präparaten und technischen Produkten darstellt.

Tabelle 1. *Bestimmung von Wismut durch Rücktitration neben Fremd-Ionen*

0,0100 m Bi-Lösung			Art und Menge der Fremd-Ionen	Bemerkung
gegeben ml	gefunden ml	Differenz ml		
3,00	3,01	+ 0,01	5 ml 0,1 m Cu	warm, langsam titr.
2,00	2,01	+ 0,01	6 ml 0,1 m Mg	als Sulfat
2,20	2,18	— 0,02	5 ml 0,1 m Mn	„ „
3,56	3,57	+ 0,01	20 mg $La(NO_3)_2$	
2,70	2,70	± 0,00	15 ml 0,1 m Pb	
2,15	2,16	+ 0,01	24 ml 0,1 m Zn	
3,58	3,59	+ 0,01	4 ml 0,01 m Al	60° C, sehr langsam, ½ min nach jedem Tropfen gewartet
5,33	5,36	+ 0,03	20 ml 0,1 m Na_2SO_4	mit Ba^{2+} neben Zn^{2+} gefällt

Tabelle 2. *Bestimmung von Indium*

0,0100 m In-Lösung			Art und Menge der Fremd-Ionen	Bemerkung
gegeben ml	gefunden ml	Differenz ml		
1,60	1,61	+ 0,01		
	1,59	— 0,01		
3,20	3,20	± 0,00		
	3,19	— 0,01		
5,33	5,31	— 0,02		
	5,34	+ 0,01		
3,00	2,99	— 0,01	je 3 ml 0,1 m Pb, Zn, Ca und Mg	
2,00	1,99	— 0,01	3 ml 0,01 m Ni + 4 ml 0,01 m Cu	warm, langsam
0,74	0,76	+ 0,02	25 ml 0,1 m Zn + 4 ml 0,01 m Co	
2,16	2,16	± 0,00	5 ml 0,01 m Mg + 20 ml 0,1 m Zn	
2,00	2,00	± 0,00	5 ml 0,01 m Al	ganz langsam, 60° C, $p_H \leqq 2$

Tabelle 3. *Bestimmung von Gallium*

0,0100 m Komplexonlösung			Art und Menge der Fremd-Ionen	Bemerkung
berechnet ml	gefunden ml	Differenz ml		
2,73	2,71	— 0,02		
	2,72	— 0,01	5 ml 0,1 m Cu	
3,12	3,12	± 0,00	6 ml 0,1 m Pb	
2,73	2,75	+ 0,02	5 ml 0,1 m Ni	heiß, langsam mit jeweils kleinem Bi-Überschuß stehenlassen
3,44	3,45	+ 0,01	3 ml 0,1 m Co + 12 0,1 m Ca	
6,86	6,89	+ 0,03	15 ml 0,1 m Zn	

Tabelle 4. *Bestimmung von Eisen*

0,0100 m Fe^{3+}-Lösung			Art und Menge der Fremd-Ionen
gegeben ml	gefunden ml	Differenz ml	
2,04	2,05	+ 0,01	
3,37	3,37	± 0,00	
4,91	4,90	— 0,01	
3,00	3,00	± 0,00	je 5 ml 0,1 m Ca, Mg, Mn
4,66	4,68	+ 0,02	5 ml 0,1 m Pb + 3 ml 0,1 m Zn
4,55	4,50	— 0,05	3 ml 0,1 m Cu, ganz langsam titriert

Tabelle 5. *Bestimmung von Thorium*

0,0100 m Komplexonlösung			Art und Menge des Fremd-Ions
berechnet ml	gefunden ml	Differenz ml	
2,38	2,40	+ 0,02	5 ml 0,01 ml UO_2^{+2}
4,31	4,31	± 0,00	3 ml 0,1 ml Pb
3,77	3,77	± 0,00	5 ml 0,1 m Mg als Sulfat(!)
8,00	7,98	— 0,02	3 ml 0,1 m Zn
6,31	6,29	— 0,02	je 7 ml 0,1 m Ca, Mg, Ba

Zusammenfassung

Das Problem der komplexometrischen Rücktitration wird theoretisch kurz behandelt. Es wurde gefunden, daß außer den schon bekannten Elementen Fe, Hg, Sb, Zr die direkte Titration von Wismut und Thorium auch durch In und Ga, sowie Vanadat gestört wird. Die indirekte Titration wird in Gegenwart von Cu erschwert. Ni läßt sich nur in der Siedehitze verdrängen. Aluminium stört immer. Der Grund liegt in der äußerst langsamen Reaktion der Komplexonate der drei genannten Metalle. Neu ist die Möglichkeit der Bestimmung von Fe, In und Ga durch Rücktitration eines Komplexonüberschusses mit Wismutlösung. Über Störungen durch Sulfat-Ionen und deren Behebung wird berichtet. Die Störung durch Hg läßt sich mittels Zugabe von Natriumchlorid beheben. Beleganalysen werden mitgeteilt.

Es ist uns angenehme Pflicht den Firmen Riedel-de Haën, Seelze/Hann., und B. Siegfried, Zofingen (Schweiz), für die Überlassung von Präparaten auch an dieser Stelle herzlichst zu danken. Indiummetall erhielten wir von den Oberharzer Metall- und Hüttenwerken, wofür auch bestens gedankt sei.

Literatur

[1] Brown, E. G., u. T. J. Hayes: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 6 (1953); vgl. diese Z. **143**, 211 (1954). — [2] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **27**, 1582 (1955). — [3] Cheng, K. L., and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955); vgl. diese Z. **149**, 138 (1956). — [4] Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta, im Druck. — [5] Flaschka, H., u. W. Franschitz: diese Z. **144**, 421 (1955). — [6] Flaschka, H., K. ter Haar und J. Bazen: Mikrochim. Acta **1953**, 345; vgl. diese Z. **143**, 216

(1954). — [7] Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **147**, 354 (1955). — [8] ter Haar, K., u. J. Bazen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 235 (1953); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954). — [9] Kinnunen, J., and B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **44**, 33 (1955); vgl. diese Z. **149**, 137 (1956). — [10] Malát, M., V. Suk und O. Ryba: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 258 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [11] Manns, T. J., M. U. Reschovsky and A. J. Certa: Analyt. Chemistry **24**, 908 (1952); vgl. diese Z. **137**, 455 (1952/53). — [12] Přibil, R.: Chelatometrie, Chemapol-Verlag, Prag, 1955. — [13] Přibil, R., J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon, und J. Zýka: Pharmazie **8**, 561 (1953); vgl. diese Z. **143**, 213 (1954). — [14] Přibil, R., Z. Koudela und B. Matyska: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); vgl. diese Z. **135**, 360 (1952). — [15] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, F. Encke, Stuttgart 1955. — [16] Fa. B. Siegfried, Zofingen (Schweiz), Broschüre. — [17] Suk, V., M. Malát und O. Ryba: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 679 (1954); vgl. diese Z. **145**, 215 (1955).

Prof. Dr. H. Flaschka, Analytical Chemistry Department, National Research Council, Sh. al Tahrir, Dokki, Cairo, Ägypten

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Szeged (Ungarn)

Photometrische Bestimmung des Adrenalins mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid

Von

Éva Salgó, Julius Kis (†) und Josef Morvay

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 22. November 1955)

1953 berichtete Salgó[2] über eine neue Farbreaktion des Adrenalins mittels Dikaliummercuritetrarhodanids. Adrenalin bildet in dem erwärmten Reaktionsgemisch je nach der Konzentration eine rosa bis rubinrot gefärbte Komplexverbindung.

Da die Reaktion mit Dikaliummercuritetrarhodanid im Laufe der qualitativen Versuche sich als sehr empfindlich, spezifisch und farbbeständig erwiesen hatte, lag der Gedanke nahe, worauf in der ersten Mitteilung schon hingewiesen wurde, die Farbreaktion als Grundlage für ein quantitatives photometrisches Verfahren zu benutzen.

Salgó bestimmte die Empfindlichkeit der qualitativen Reaktion zu 10 μg/ml, seitdem konnte die Empfindlichkeit durch Abänderung der Versuchsbedingungen auf 2 μg/ml erhöht werden.

Bei der Prüfung auf die *Spezifität* der Reaktion konnte folgendes festgestellt werden:

Ephedrin, Benzpropamin (Aktedron), Aleudron, Noradrenalin 3- und Noradrenalin 4-methyläther geben keinen farbigen Komplex mit Dikaliummercuritetrarhodanid. In Anwesenheit von Noradrenalin entsteht

allerdings bei der Adrenalinbestimmung in den ersten 3 min des Erwärmens im Wasserbade eine Rosafärbung, diese geht aber im Laufe der im ganzen 25 min währenden Hitzebehandlung in Blaßgelb über. Eine geringfügige Verunreinigung durch Noradrenalin bedingt daher nur einen zu vernachlässigenden Fehler, da der blaßgelbe Farbton die Farbintensität kaum beeinflußt. Simpetamin (Sympatol) gibt mit dem Adrenalinreagens eine gelblichweiße Fällung; Aleudron gibt eine gelbe Färbung. Mit Brenzcatechin entsteht nach einiger Zeit eine gelblichbraune Färbung, die aber auf Luftoxydation, und nicht auf Einwirkung des Reagenses zurückzuführen ist.

Auf Grund dieser Befunde kann man die Adrenalinreaktion nach Salgó als spezifisch ansehen.

Die Herstellung des Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid-($K_2[Hg(SCN)_4]$)-Reagenses erfolgt nach Salgó[2]. Um eine genau 0,1 n Lösung zu erhalten, wird der Titer auf Grund unserer früheren Untersuchungen argentometrisch bestimmt, wobei man beachte, daß in der Formel des Dikaliummercuritetrarhodanids unmittelbar nur 2 Rhodangruppen titrierbar sind[1].

Der p_H-Wert der Reagenslösung ergab sich zu 7,0 bis 7,2, das Redoxpotential (sehr niedrig) zu + 80 Millivolt.

Bei der Aufnahme der Absorptionskurve des mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid erhaltenen farbigen Reaktionsproduktes wurde das *Absorptionsmaximum* zu 500 mμ festgestellt, so daß im Pulfrich-Photometer das Farbenfilter *S* 50 zur Verwendung kam.

Aufstellung der Eichkurve. Wir verwendeten Präparate der Qualität „reinst" von Ciba und Merck. Die mit beiden Erzeugnissen erhaltenen Messungsergebnisse stimmten mit vernachlässigbaren Abweichungen überein.

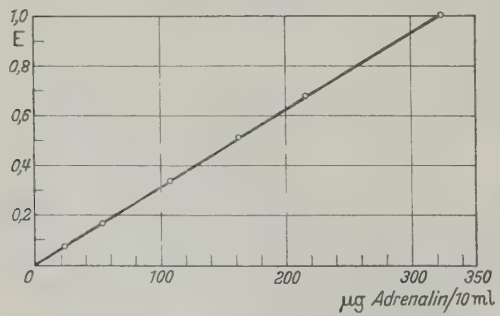


Abb. 1. Eichkurve zur Adrenalinbestimmung. l-Adrenalin Ph.H. V., Ph. USP. XIV, „Merck". 2 ml Reagens, 25 min erhitzt, Filter S 50, Küvette 20 mm

Unter Verwendung von zweimal destilliertem Wasser wurde eine Stammlösung hergestellt, die 53,9 μg Adrenalin je ml enthielt. Hiervon wurden 1, 2, 3 ml usw. entnommen und die Messungen wie S. 357 beschrieben ausgeführt. Die Eichkurve ist in Abb. 1 dargestellt.

Man erkennt, daß die Farbintensität mit der Konzentration proportional ansteigt entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz. Nach unseren Versuchen erreicht die Farbintensität in 25 min ihr Maximum;

die gemessene Extinktion nimmt in 18 Std noch nicht ab. Die Farbreaktion ist also für die photometrische Adrenalinbestimmung sehr geeignet.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 2—3 mg Adrenalin (genau gewogen) im 100 ml-Maßkölbchen in 50 ml ausgekochtem, auf 40–45° C abgekühltem, zweimal destilliertem Wasser unter Umschütteln und verdünnt die auf 20° C abgekühlte Lösung bis zur Marke. Die Lösung ist farblos und klar, wird aber nach etwa 8-stündigem Stehen, wahrscheinlich infolge Oxydation, schwach rosa gefärbt. Unreine Präparate verfärben sich in der Regel etwas früher. Deswegen ist es angezeigt, die Bestimmung nach Herstellung der Lösung unverzüglich vorzunehmen. Wenn sich dennoch eine Verfärbung zeigen sollte (teilweise Zersetzung des Adrenalins), ist deren Extinktionswert in einem besonderen Versuche mit derselben Adrenalinmenge (zu 10 ml gelöst), jedoch ohne Reagens und Erwärmen, unverzüglich zu bestimmen und der Befund von dem des Hauptversuchs abzuziehen. Eine 100–150 μg Adrenalin entsprechende Menge der Stammlösung wird in ein auf 10 ml geeichtes Reagensröhrchen mit Schliffstopfen abgemessen, mit 2 ml 0,1 *n* Dikaliummercuritetrarhodanidlösung versetzt und mit zweimal destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Hierauf stellt man das Röhrchen 25 min in ein siedendes Wasserbad, kühlt auf Zimmertemperatur ab, ergänzt nötigenfalls zur Marke und photometriert in der 20 mm-Küvette unter Anwendung des Filters S 50. Als Kompensationsflüssigkeit dient eine Lösung bestehend aus 2 ml Reagenslösung und 8 ml Wasser.

Aus den gefundenen Extinktionswerten wird die vorhandene Adrenalinmenge mit Hilfe der Eichkurve unmittelbar abgelesen, oder mit der bekannten Formel berechnet.

Das Verfahren wurde an mehreren in- und ausländischen Präparaten erprobt. Wenn die Substanz nicht weitgehend zersetzt war, lagen die Fehlergrenzen innerhalb + 3%.

Unsere Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Die Zusammensetzung des farbigen Reaktionsproduktes ist noch nicht sichergestellt.

Unter unseren Versuchsbedingungen ist die Färbung nicht allein durch das Quecksilber(II)-Ion bedingt. Mit einer Quecksilber(II)-chloridlösung, die in bezug auf Mercuri-Ion von derselben Konzentration ist wie unser

Tabelle 1

Bezeichnung des Adrenalins	Einwaage μg	E (Mittel)	Gefunden μg	Differenz μg %
l-Adrenalin	100	0,293	97	— 3,0
Ph. H. V.	200	0,600	194	— 3,0
(„Ciba")	200	0,640	205	+ 2,5
	300	0,920	297,5	— 0,8
l-Adrenalin	200	0,620	200	± 0,0
Fp = 221—2° C	250	0,800	256	+ 2,4
$(\alpha)_D^{20} = -48°$				
l-Adrenalin	46,8	0,150	48	+ 2,5
Ph. U. S. P. XIV.	70,2	0,230	72,5	+ 3,5
(„Merck")	150,0	0,470	152,5	+ 1,7
	200,0	0,630	203,0	+ 1,5

Adrenalinreagens, wird zwar eine weniger intensive Rosafärbung erhalten, es scheidet sich aber nach einer gewissen Zeit ein grauweißer Niederschlag ab, der beim Dikaliummercuritetrarhodanid niemals beobachtet wurde.

Mit einer Kaliumrhodanidlösung ähnlicher Konzentration, wie sie unsere Reagenslösung besitzt, wurden ebenfalls Versuche ausgeführt. Eine Rosafärbung tritt auch hier nicht auf. Die rein wäßrige Lösung des Adrenalins verfärbte sich während des 25 minutigen Erhitzens im Wasserbade ohne Reagenszusatz entweder gar nicht oder nur kaum bemerkbar.

Die Versuche deuten darauf hin, daß an der Reaktion der ganze Komplex beteiligt ist. Weitere Versuche zur Aufklärung der Reaktion sind im Gange.

Wir beabsichtigen, das Verfahren auch zur Bestimmung des Adrenalins im Blutserum und im Harn anzuwenden.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Adrenalins auf photometrischem Wege wurde eine neue und einfache Schnellmethode ausgearbeitet, die auf der Bildung eines gefärbten Komplexes mit Dikaliummercuritetrarhodanid beruht. Das Absorptionsmaximum liegt um 500 mμ; das Lambert-Beersche Gesetz ist gültig. Die Erfassungsgrenze beträgt 2 μg/ml.

Literatur

[1] Kőszegi, D., u. É. Salgó: diese Z. **130**, 403 (1950). — [2] Salgó, É.: diese Z. **138**, 101 (1953).

Dr. Éva Salgó, Szeged, Beloiannisz tér 9 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Bestimmung von proteingebundenen Kohlenhydraten mittels der Anthronreaktion und den Effekt von Tryptophan wird von E. F. Tuller und N. R. Keiding[1] berichtet. — In Gegenwart von Proteinen tritt bei der quantitativen Kohlenhydratbestimmung mit Anthron neben dem Absorptionsmaximum von 630 mμ ein neues bei 530 mμ auf. Der störende Einfluß von Tryptophan wird untersucht. Einige Proteine zeigen nur bei 630 mμ ein Maximum (Glucoproteid von K. Schmid[2]), andere weder bei 630 noch bei 530 mμ (elektrophoretisch reines Serumalbumin). An Hand von β_1-Lipoproteid wird gezeigt, daß Cholesterin ein

[1] Analyt. Chemistry **26**, 875—878 (1954). Clinic Res. Lab., New England Deaconess Hospital, Boston, Mass. (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 2816 (1950).

gleichbleibendes Absorptionsniveau zwischen 460 und 490 mμ verursacht, ohne daß es zur Ausbildung der eigentlich zu erwartenden Maxima (530 und 630 mμ) kommt. Erst nach Entfernung des Lipoidanteils wird ein kräftiges Maximum bei 530 und ein schwaches bei 630 mμ, das die Anwesenheit einer geringen Kohlenhydratmenge anzeigt, beobachtet. — Wird Tryptophan den verwendeten Zuckerlösungen (äquimolekulare Mischungen von Galactose und Mannose) zugesetzt, so tritt mit steigendem Tryptophangehalt eine Erhöhung des Maximums bei 530 mμ unter gleichzeitiger Senkung des bei 630 mμ ein. Sämtliche Kurven kreuzen sich (Original) bei 580 mμ. Spektrophotometrisch verfolgte Hydrolyseversuche unter Verwendung von variierenden Tryptophan- und konstanten Zuckermengen zeigen, daß die Höhe des bei 530 mμ liegenden Maximums vom molaren Verhältnis des Tryptophans zum Zucker abhängt. Unter den gewählten Bedingungen ist die Zerstörung des Tryptophans während der Hydrolyse nur bei sehr geringen Konzentrationen desselben vollständig. Zur Ausschaltung des durch das Tryptophan bedingten Fehlers wird ein Nomogramm benutzt. Hierin wird das Verhältnis der Höhe des 530 mμ-Maximums: 630 mμ-Maximum gegen die Ablesung bei 630 mμ gemessen (Abb. im Original). Die Nomogramm-Methode wird auf die Bestimmung des Kohlenhydratgehaltes der Mucoproteinfraktion (Winzler) und der proteingebundenen Kohlenhydrate (kein Hexosamin) des Serums angewandt. — *Methode.* 0,5 ml Anthronlösung (1%ige Lösung in Äthylacetat[1]) werden in einem Reagensglas (150 × 20 mm) mit 2 ml der kohlenhydrathaltigen Lösung versetzt. Unter erst langsamem, später kräftigem Rühren werden vorsichtig 5 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die fertigen Lösungen müssen vor der Messung mindestens 0,5 Std, aber nicht über 1,5 Std zwecks maximaler Farbentwicklung im Spektrophotometer (Beckmann DU) stehen. Zur Aufstellung einer Kohlenhydrateichkurve wird nur bei 630 mμ gemessen. Für alle anderen Messungen sind die in den Tabellen und Kurven der Originalarbeit angegebenen Wellenlängen zu benutzen. Th. Breyhan

Zur photometrischen Bestimmung von Gluconsäure in alkalischer Lösung benutzt L. L. Alt[2] die Tatsache, daß Kupfer in alkalischer Lösung ein Komplexsalz bildet, dessen Absorptionmaximum bei 660 mμ liegt. Das Lambert-Beersche Gesetz wird im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} molarer Gluconatlösung erfüllt. Die Bestimmung wird durch organische Stoffe gestört, die mit Kupfer Komplexsalze geben. Ferner stören reduzierende Zucker und Schwermetall-Ionen, die mit Gluconsäure Komplexe bilden. Ammonium muß vor der Bestimmung durch Erhitzen, Cyanid durch Vertreiben mit Essigsäure entfernt werden. Phosphat-Ionen geben einen kleineren Fehler. — *Durchführung.* Die Probe, die 0,05—0,5 Millimole Gluconat-Ion enthalten soll, wird mit 18 ml 1,25 m Natronlauge versetzt. Aus einer Bürette wird langsam unter Schütteln 0,1 m Kupfersulfatlösung zugegeben. Das Rühren ist notwendig, um den Niederschlag, der sich bei Zugabe des Kupfersulfats bildet, wieder in Lösung zu bringen. Sobald die ganze Gluconsäure umgesetzt ist, bildet sich ein bleibender Niederschlag von Kupferhydroxyd; man beendet nun die Zugabe von Kupfersulfat, um einen größeren Überschuß zu vermeiden. Die Lösung wird 5 min gekocht und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur durch eine Glasfritte (Porendurchmesser 0.9—1,4 μ) filtriert. Die Fritte wird mit 2 ml 1,25 m Natronlauge nachgewaschen und das Filtrat auf 50 ml verdünnt. Es wird bei 660 mμ (Beckmann DU-Spektralphotometer) gemessen, als Kompensationslösung wird 0,5 m Natronlauge verwandt. Die Genauigkeit der Methode beträgt bei Abwesenheit von störenden Stoffen ± 1,5%. Die Methode kann in umgekehrter Weise auch zur *Bestimmung von Kupfer* herangezogen werden. H.-F. Kurandt

[1] Loewus, F. A.: Analyt. Chemistry **24**, 219 (1952); vgl. diese Z. **138**, 143 (1953).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 749—751 (1955). Diversey Corp., Chicago, Ill. (USA).

Die Reaktion von Desoxyzuckern mit Anthron-Schwefelsäure untersucht L. H. Koehler[1] auf dieselbe Weise wie früher die normalen Zucker[2]. Während aber z. B. Glucose, Xylose und Ribose blaugrüne Färbungen ergeben, welche nach dem Erreichen eines Maximums wieder verblassen, werden die entsprechenden Desoxyzucker mit dem Anthronreagens rot und behalten im Falle der Desoxypentosen nach etwa 5 min Erhitzungszeit auch bei längerem Erhitzen konstante Farbstärke, bei Desoxyglucose nimmt diese sogar noch bis über 40 min Erhitzungsdauer hinaus zu und übersteigt die der Desoxypentosen beträchtlich. Desoxyribonucleinsäure absorbiert entsprechend ihrem Desoxyribosegehalt. Das Absorptionsmaximum liegt für Desoxyglucose bei 520 mμ, für Desoxyxylose bei 550 mμ und für Desoxyribose bei 560 mμ. Bei Gemischen von Zuckern und ihren Desoxyderivaten verhalten sich die Absorptionen additiv. Will man die Anthronreaktion der Desoxyzucker quantitativ auswerten, so muß man sich wenigstens im Falle der Desoxyglucose auf eine sowohl bei der Aufstellung der Eichkurve wie bei der Bestimmung unbekannter Zuckermengen genau einzuhaltende Erhitzungszeit festlegen. F. Neumann

Um Ribose, Desoxyribose und Nucleinsäuren, welche diese Pentosen enthalten, colorimetrisch mit Anthron einzeln oder nebeneinander zu bestimmen, haben N. D. Gary und R. E. Klausmeier[3] die Reaktionen eingehend untersucht und die Bedingungen genau festgelegt. Mit d-Ribose (und anderen Pentosen) erreicht die Färbung schon 2,5 min nach dem Einstellen in siedendes Wasser ihr Maximum, verblaßt aber wieder schnell, wogegen sich mit den Desoxyzuckern die Farbe langsamer entwickelt, aber länger bestehen bleibt. Nach dem Abkühlen hält sich jedoch auch die mit Pentosen entwickelte Färbung mindestens 15 min konstant, so daß man ihre Intensität gut messen kann. Selbst unter den günstigsten Bedingungen erzielt man mit Pentosen nur etwa die Hälfte der Farbintensität wie mit äquimolekularen Mengen Desoxyzucker. Die Absorptionsmaxima fanden die Verff. für d-Ribose bei 620 mμ, für Ribonucleinsäure bei 625 mμ, für d-2-Desoxyribose bei 565 mμ und für Desoxyribonucleinsäure bei 530 mμ. — *Ausführung.* 2 ml wäßrige Lösung mit 0—250 μg Zucker oder 0—500 μg Nucleinsäure kühlt man in Eiswasser, unterschichtet mit 4 ml 0,2%iger Anthronlösung in 95%iger Schwefelsäure, kühlt wieder, schüttelt im Eisbad durch, stellt bei Ribose oder Ribonucleinsäure 2,5 min, bei den Desoxyderivaten 10 min in siedendes Wasser, kühlt schnell im Eisbad auf Raumtemperatur ab und mißt unverzüglich die Absorption bei den betreffenden Wellenlängen. Die verschiedene Lage der Absorptionsmaxima und die verschiedenen Erhitzungszeiten ermöglichen es, Ribose neben Desoxyribose bzw. ihre Nucleinsäuren nebeneinander zu bestimmen. Hexosen stören allerdings, weil sie im gleichen Gebiet auch schon bei kurzer Erhitzung stark absorbieren. F. Neumann

Zur Bestimmung der Methylpentosen Fucose und Rhamnose benützt M. N. Gibbons[4] das Verfahren von Z. Dische und L. B. Shettles[5] unter Ersatz des von diesem verwendeten Cysteinhydrochlorids durch Thioglykolsäure. Diese bildet mit den Methylpentosen in schwefelsaurer Lösung gelbgefärbte Komplexe, deren Lichtabsorption zwischen 380 mμ und 440 mμ ein Maximum besitzt, dessen Messung zu ihrer quantitativen Ermittlung herangezogen wird. Hexosen, Pentosen, Hexosamine,

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1914—1916 (1954). Inst. Cancer Res. u. The Lankenau Hosp. Res. Inst., Fox Chase, Philadelphia 11, Pa. (USA).

[2] Koehler, L. H.: Analyt. Chemistry **24**, 1576 (1952); vgl. diese Z. **141**, 157 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1958—1960 (1954). Chem. Corps, Camp Detrick, Frederick, Md. (USA).

[4] Analyst (London) **80**, 268—276 (1955). The Lister Inst., London S. W. 1.

[5] J. biol. Chemistry **175**, 595 (1948); vgl. diese Z. **139**, 54 (1953).

Aminosäuren und Uronsäuren stören die Reaktion nicht. Mannogallaheptose reagiert mit Schwefelsäure allein unter Bildung einer Gelbfärbung, deren Absorptionsmaximum bei 400 mμ liegt. Doch ist auch in deren Anwesenheit Fucose gut bestimmbar (Diagramm und Tabellen im Original). Zur Durchführung der Bestimmungen bringt man 1 ml der Methylpentoselösung in ein Probeglas 14 × 150 mm, fügt unter Eiskühlung langsam 4,5 ml Schwefelsäure (6 + 1 verdünnt) zu, schüttelt um und bringt das Rohr, nachdem auf dieses als Kühlung eine Ampulle mit 1 ml Wasser aufgesetzt wurde, für 10 min in ein lebhaft siedendes Wasserbad. Dann wird gekühlt, 0,1 ml einer 3,3%igen Thioglykolsäurelösung werden zugegeben, nach Umschütteln läßt man 3 Std im Dunkeln stehen. Die Messung der Lichtabsorption bei 400 und 430 mμ erfolgt in 1 cm-Schicht mit einem Spektrophotometer gegen Wasser, unter gleichzeitiger Messung von Blindproben der Reagenslösungen. Da die Thioglykolsäure-Komplexe von Fucose und Rhamnose in äquivalenter Lösung die gleichen Absorptionsspektren besitzen, kann als Standard-Vergleichslösung für beide Stoffe eine 1%ige Lösung reiner, im Vakuum getrockneter Fucose verwendet werden. K. Söllner

Bei Versuchen zur Trennung wasserlöslicher Polysaccharide aus Getreide haben I. A. Preece und R. Hobkirk[1] beobachtet, daß bei der Elektrophorese auf Whatman 3 MM (6 × 44 cm) während 3—5 Std in Boratpufferlösung (0,02 m, p_H 11) bzw. in Acetatpufferlösung (0,03 m, p_H 4) bei 300 V entsprechend 1—2 bzw. 2—3 mA zwei bis drei getrennte Zonen auftreten, die frei sind von Glucose- und Xyloseresten, und vorwiegend auf Galactose und Arabinose zurückzuführen sind, ferner daß Arabinose mindestens in zwei verschiedenen Kombinationen auftritt. Auffällig ist, daß ein in der Lösung enthaltener Uronsäureanteil die Wanderungsrichtung bestimmt: Sie ist in Boratpuffer kathodisch, in Acetatpuffer anodisch. K. Cruse

Die Hydrolyse von Polysacchariden durch Kationenaustauscher studierten R. E. Glegg und D. Eidinger[2], wobei sie die dabei entstehenden Monosaccharide durch Papierchromatographie identifizierten. Verwendet wurde der Austauscher Permutit Q, der mit etwa dem gleichen Volumen 4,4 n Salzsäure im Scheidetrichter geschüttelt und dann bis zur Cl^--Freiheit mit dest. Wasser gewaschen wurde. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß sich alle Monosaccharide mit Ausnahme der Ketohexosen nach 48stündiger Erhitzung mit dem Austauscher auf 100° C noch nachweisen lassen. Geprüft wurden Pentosen, Methylpentosen, Aldohexosen, Ketohexosen, Hexuronsäuren, Glucosamin und N-Acetylglucosamin. — Zur Hydrolyse wurden Di-, Tri- und Polysaccharide 12—96 Std auf 100 °C erhitzt. Bei der papierchromatographischen Prüfung wurde nach 48stündiger Hydrolyse die maximale Färbung der Zuckerflecken erhalten. Nach der Hydrolyse von Saccharose und Raffinose fand man nur Glucose, bzw. Glucose und Galactose. Pektine, Chondroitinschwefelsäure und Heparin lieferten nach 48 Std optimale Ergebnisse. Die mit Austauschern erhaltenen Hydrolysate von Kohlenhydrat-Proteinkomplexen waren fast farblos (ausgenommen bei Anwesenheit von Glucuronsäure) im Gegensatz zu den stark dunkelbraunen Lösungen, die beim Kochen mit Säure erhalten werden. Durch die angewendete Technik lassen sich Glucose, Galactose, Mannose, Fucose und Rhamnose in Mischung nebeneinander nachweisen. — Die Hydrolyse erfolgte jeweils mit 2 ml der 1%igen Lösung des betreffenden Polysaccharids in Gegenwart von 1 g Austauscher. Zur Papierchromatographie wurde mit dem Fließmittel Butanol-Pyridin-Wasser im aufsteigenden Verfahren mit Papier Sch. & Sch. Nr. 589 gearbeitet. Dabei ließ man das Fließmittel nach der Technik von A. Jeanes,

[1] Chem. and Ind. **1955**, 257—258. Heriot-Watt College, Edingburgh (Schottland).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1365—1367 (1954). Mc Gill Univ., Montreal (Canada).

C. S. Wise und R. J. Dimler[1] dreimal in der gleichen Richtung aufsteigen. Die Flecken von reduzierenden Zuckern und Uronsäuren wurden mit Anilinhydrogenoxalat entwickelt, diejenigen von Aminozuckern durch Besprühen mit Dimethylaminobenzaldehyd und Acetylaceton nach M. S. Partridge und R. G. Westall[2]. L. Acker

Neue Bestimmungsmethoden von Kaliumxanthogenat und von Äthanol beschreibt Y. Arikawa[3]. Das *Xanthogenat* wird als Nickelsalz gefällt und die entstehende Nickelverbindung mit KomplexonIII-Lösung titriert. Andere organische Stoffe, die bei der Redoxmethode stören, verursachen hier keinen Fehler. Es werden durchschnittlich 99,4% der Ausgangsmenge gefunden, die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen betragen 0,22%. — *Zur Bestimmung von Äthanol* führt man dieses zunächst mit KOH und CS_2 in Xanthogenat über. Die günstigste Alkoholkonzentration beträgt 10—50 mg/5 ml Lösung. Glykokoll und Weinsäure, die in alkoholischen Getränken vorkommen können, stören nicht, wenn die Konzentration des Alkalis verstärkt wird. Glucose darf nur in kleineren Mengen als 10 mg/5 ml vorhanden sein. Die Reproduzierbarkeit beträgt 1,6%, wobei durchschnittlich 99,8% der Ausgangsmenge gefunden wurden. H.-F. Kurandt

Zur Identifizierung von Diphenyl, o-, m- und p-Terphenyl und anderen Polyphenylen benutzen L. Silverman und W. Bradshaw[4] die Farbreaktion mit Formaldehyd-Schwefelsäure. Das Reagens muß man täglich frisch bereiten, indem man 0,2 ml einer etwa 37%igen wäßrigen Formaldehydlösung mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Die kristallisierten Polyphenyle reagieren nur schwach, ihre Lösungen dagegen intensiv mit meist blauer, in manchen Fällen (je nach Substanz, Lösungsmittel und Konzentration) auch brauner, grüner und gelblicher Farbe. Als geeignete Lösungsmittel, welche selbst mit dem Reagens ganz oder fast ganz farblos bleiben, erwiesen sich Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, n-Heptan und Cyclohexan. Zur Durchführung der Reaktion versetzt man 1 ml oder weniger von der Polyphenyllösung mit 10 Tr. Formaldehyd-Schwefelsäurereagens und schüttelt kräftig durch. Diphenyl reagiert fast augenblicklich, die Terphenyle benötigen bis zu 15 min, die höheren Polyphenyle wenigstens 1 Std. Nachweisbar sind noch 2—3 μg Diphenyl oder Terphenyl. In Gemischen zweier verschiedener Polyphenyle sind in gewissen Grenzen die Komponenten erkennbar an Ringbildung zwischen der organischen und der Schwefelsäureschicht und einer davon abweichenden Färbung der Schwefelsäure. Die Reaktion mit Formaldehyd-Schwefelsäure ist vor allem ein Hilfsmittel zur Erkennung der Polyphenyle nach ihrer papierchromatographischen Trennung mit Chloroform oder Cyclohexan als Lösungsmittel. (Man zerschneidet das Chromatogramm, extrahiert die Substanzen und führt mit dem Extrakt die Farbreaktionen aus.) In Verbindung mit Absorptionsmessungen im UV kann man so Gemische von Polyphenylen qualitativ und quantitativ analysieren. F. Neumann

Eine Bestimmung des Verhältnisses von Phenyl- zu p-Tolylgruppen in Tetraarylsilanen und Hexaaryldisilanen mittels Ultrarotspektroskopie beschreiben M. Margoshes und V. A. Fassel[5]. Es wurde mit einem Baird Modell B- und einem

[1] Analyt. Chemistry **23**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 142 (1952).

[2] Biochemic. J. **42**, 238 (1948).

[3] Jap. Analyst **4**, 91—99 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Tohoku Univ. (Japan).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 96—99 (1955). North Amer. Aviation, Inc., Downey, Calif. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 351—353 (1955). State College, Ames, Iowa (USA).

Perkin-Elmer Modell 13-UR-Spektograph gearbeitet. Schwefelkohlenstoff wird als Lösungsmittel benutzt, die Dicke der Küvetten beträgt 0,4 bzw. 0,5 mm. Die Konzentration der zu untersuchenden Substanzen in der Lösung soll im Bereich 5—10 mg/ml liegen. Phenylgruppen zeigen Absorptionsmaxima bei 13,5 und 14,3 μ, p-Tolylgruppen ein Maximum bei 12,5 μ. Trägt man nun das Verhältnis der Absorptionen von 13,5 + 14,3 μ/12,5 μ als Ordinate, das Verhältnis der Anzahl von Phenyl zu p-Tolylgruppen im Molekül als Abszisse in einem Koordinatensystem auf, so erhält man eine Gerade. Bei Gemischen unbekannter Zusammensetzung kann man hieraus das Verhältnis von Phenyl- zu p-Tolylgruppen bestimmen. Die Analyse ist schnell durchzuführen, da keinerlei Einwaagen erforderlich sind. Verschiedene Substituenten am Siliciumatom stören die Bestimmung. So stören aliphatische Gruppen im 12 μ- und 15 μ-Gebiet, OH- und H-Bindungen im Gebiet von 12,5 μ.

H.-F. Kurandt

Die Trennung einiger flüchtiger Phenole nach dem „Chromatoplate"-Verfahren[1] beschreibt G. Wagner[2]. Je 5,0 g Kieselgur (gereinigt und geglüht), Kieselsäure und Kartoffelstärke werden mit 20 ml Wasser verrieben und nach 15 min langem Stehen auf 21 × 10 cm große Glasplatten gestrichen. Nach 5 Std langem Trocknen bei 80° C und Erkalten bringt man die zu entwickelnden, in Methanol gelösten Gemische und Leitsubstanzen (bis zu 20 μg) 1 cm vom unteren und 3,5 cm von den seitlichen Rändern in gegenseitigen Abständen von 1 cm auf die Platte und entwickelt aufsteigend mit Xylol oder Chloroform oder Mischungen beider in verschiedenen Verhältnissen (3:1, 2:2, 1:3). Durch Besprühen der Platten mit einer Lösung von 0,5 g Sulfanilsäure und 0,5 g Kaliumnitrit in 100 ml n Salzsäure und anschließend mit n Kalilauge nehmen die Phenole verschiedene Farbtönungen an. Die Trennungen sind oft nicht sehr scharf, doch lassen sich Phenole mit wenig verschiedenen R_f-Werten durch die verschiedene Färbung ihrer Azofarbstoffe unterscheiden. Deren Farbe ist (1. Zahl: R_f-Wert für Xylol; 2. Zahl: R_f-Wert für Chloroform) bei: Phenol (0,33; 0,46) citronengelb; p-Kresol (0,35; 0,49) rot: m-Kresol (0,37; 0,51) dunkelgelb; o-Kresol (0,43; 0,60) dunkelgelb; Guajacol (0,45; 0,78) orange; Eugenol (0,48; 0,81) rötlich; Thymol (0,58; 0,77) gelborange.

K. Söllner

Für die papierchromatographische Trennung der Phenolalkohole und einwertiger Phenole entwickelt S. Hudeček[3] ein Verfahren, bei welchem man im Gegensatz zu manchen bisher vorgeschlagenen Methoden ohne Überführung in andere Derivate auskommt. Als Lösungsmittel dienen Gemische von Cyclohexan, Chloroform und Äthanol, und zwar sind die optimalen Mischungsverhältnisse für die einwertigen Phenole 27:3:0,6 für die Phenolalkohole und die dazu gehörigen Phenole 6:24:0,6. Eine wesentliche Bedingung, um gut ausgebildete Flecken zu erhalten, ist die sorgfältige Sättigung des Chromatographierpapiers mit Wasserdampf. In einem Gemisch von *Phenol, den 3 Kresolen, 5 Xylenolen und p-tert.-Butylphenol* gelingt die Trennung aller Bestandteile bis auf m- und p-Kresol, die trotz etwas verschiedener R_f-Werte (0,41, 0,38) sich wie eine einheitliche Substanz verhalten. Die Phenolalkohole *Saligenin, p-Oxybenzylalkohol, Methylol- und Dimethylol-o-Kresole* sowie einige andere Verbindungen lassen sich auch gut trennen. — *Ausführung.* Das Papier Whatman Nr. 1 wird durch 4tägiges Stehen über Wasser in einem 10 l-Gefäß mit Wasserdampf gesättigt. Auf das Papier bringt man dann

[1] Vgl. R. H. Reitsema, Analyt. Chemistry **26**, 960 (1954); J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **43**, 414 (1954); vgl. diese Z. **145**, 449 (1955).

[2] Pharmazie **10**, 302—304 (1955). Univ. Greifswald.

[3] Chem. Listy **49**, 60—62 (1955) [Tschechisch]. Forsch. Inst. synth. Harze, Pardubice (ČSR).

10—15 μg Substanz auf und entwickelt zwischen zwei Glasplatten (200 × 300 × 7 mm), die durch aufgeklebte Streifen von Whatman-Papier gegen außen abgedichtet werden. Zur Sichtbarmachung der Tüpfel dient diazotierte Sulfanilsäure. (Man mischt 5 ml 0,38%iger wäßriger Sulfanilsäurelösung mit 1 ml verdünnter Schwefelsäure [D 1,270], gibt nach dem Abkühlen 5 ml 0,17%iger $NaNO_2$-Lösung zu, kühlt wieder und mischt unmittelbar vor Gebrauch mit 10 ml 2 n Natronlauge).

H. Freytag

Die Titration von Phenolestern in Äthylendiamin als Lösungsmittel wird von R. A. Glenn und J. T. Peake[1] beschrieben. — Die Säure-Base-Titrationen in Äthylendiamin werden auf die der Phenolester ausgedehnt und es wird sowohl visuell als auch potentiometrisch unter Verwendung der von M. Katz und R. A. Glenn[2] sowie J. S. Fritz und R. T. Keen[3] verwendeten Reagentien gearbeitet. Die Phenolester der Carbonsäuren unterliegen in Äthylendiamin der Aminolyse unter Bildung der Phenole und Amide von Äthylendiamin. Die Lactone der Phenole bilden je nach Zusammensetzung verschiedene Zersetzungsprodukte. Zur Titration gelangen in allen Fällen nur die phenolischen OH-Gruppen entweder in den ursprünglichen Estern oder in den Produkten der Aminolyse. Verfahren A ist für die meisten Ester von den Typen Ar-O-CO-R und Ar-O-CO-Ar′ geeignet, wenn sie sich in Äthylendiamin farblos lösen. Durch Verfahren C werden nur die Carbonsäuren und die Phenole mit negativen Substituenten, aber nicht die schwachen Phenole erfaßt. Das potentiometrische Verfahren B ist nicht so genau wie die Verfahren A und C, es ist aber allgemein anwendbar und kann überdies dazu dienen, um die Ester verschiedener Typen von einander zu unterscheiden (Einzelheiten in der Originalarbeit). — *Ausführung. Verfahren A.* Etwa 2 Tr. o-Nitranilinindicator (1,5 g in 100 ml Benzol) werden zu 20 ml Äthylendiamin gegeben und mit 0,1 n Kaliummethylatlösung bis zum Auftreten einer orangeroten Färbung titriert. Es werden dann schnell 0,5 m Äquiv. der Probe zugesetzt und bis zum erneuten Auftreten der Färbung titriert[3]. — *B.* Etwa 0,1 m Äquiv. der Probe wird in 10 ml Äthylendiamin gelöst und mit der automatischen Titrationsanordnung nach Katz und Glenn mit 0,2 n Natriumaminoäthoxydlösung potentiometrisch (Glas-Platinelektroden) titriert[2]. — *C.* Etwa 2 Tr. Azoviolettindicator (gesätt. Lösung in Benzol) werden zu 20 ml Äthylendiamin zugesetzt und mit Natriummethylat bis zum Auftreten einer klar blauen Färbung titriert. Dann werden 0,5 m Äquiv. der Probe schnell zugesetzt und erneut bis zum Wiederauftreten der Färbung titriert[3]. Th. Breyhan

Die Trennung von m- und p-Kresol ist nach D. White und D. W. Grant[4] durch Verteilungs-Chromatographie glatt durchzuführen. Die Säule (1 × 45 cm) enthält 13 g Celite 535 als Adsorptionsmittel, dem 5 ml 0,5 m Phosphatpuffer von p_H 11,5 als stationäre Phase zugefügt werden. Mobile Phase ist Cyclohexan, das mit einer Geschwindigkeit von 0,8 ml/min durch die Säule gedrückt wird. Die Kresole werden in Lösung aufgebracht, die 0,01 molar für jeden Bestandteil ist. Das Eluat wird in 2 ml-Fraktionen aufgefangen. In jeder Fraktion bestimmt man die Kresole colorimetrisch durch Messen der mit 1 Tr. 2-Chlor-4-nitrobenzol-diazonium-naphthalin-2-sulfonat und 1 Tr. 2%iger NaOH-Lösung entstandenen Rotfärbung. p-Kresol tritt in der 65.—69. Fraktion, m-Kresol in der 72.—87. Fraktion auf. Gleichzeitig etwa anwesendes o-Kresol wird bereits in der 35.—40. Fraktion entfernt.

A. Kurtenacker

[1] Analyt. Chemistry **27**, 205—209 (1955). Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pa.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 1157 (1954); vgl. diese Z. **143**, 199 (1954).
[3] Analyt. Chemistry **24**, 308 (1952); vgl. diese Z. **137**, 298 (1952/53).
[4] Nature (London) **175**, 513 (1955). Coal Tar Res. Assoc., Gomersal bei Leeds.

Eine Farbreaktion zur Bestimmung gewisser aromatischer Mononitroverbindungen wird von C. C. PORTER[1] beschrieben. Es handelt sich hauptsächlich um Derivate von o- und p-Nitranilin und von p-Nitrotoluol, die Orange-, Rot- oder Purpurfärbung entwickeln, wenn man sie in Dimethylformamidlösung mit Tetraäthylammoniumhydroxyd versetzt. Die Färbungen sind teilweise genügend beständig, um als Grundlage für spektrophotometrische Bestimmungen zu dienen. Man löst 5—100 μg der Nitroverbindungen in 9,9 ml Dimethylformamid und versetzt mit 0,1 ml 10%iger wäßriger Tetraäthylammoniumhydroxydlösung. Andere Lösungsmittel wie Äthylformiat, Formamid, Alkohol, Aceton und Äthylacetat erwiesen sich deshalb als ungeeignet, weil sie die Entwicklung einer Rot- oder Purpurfärbung unterdrücken. Wasser ist möglichst auszuschließen, da schon 5% des Gesamtvolumens die Absorption herabsetzen. Eine Tabelle über das Verhalten von 67 aromatischen Mononitroverbindungen ist im Original einzusehen. Sie enthält die Angaben über die Reaktionsfärbung, die Wellenlänge des Absorptionsmaximums und die bei diesem unter gegebenen Bedingungen gemessene Extinktion, auch für die JANOVSKY-Reaktion zum Vergleich. Einige Verbindungen, wie *o-* und *p-Nitrobenzaldehyd*, *p-Nitrobenzamid*, *p-* und *o-Nitrobenzoesäure*, *m-Nitroanisol*, *m-Nitrotoluol* und *Nitrobenzol* liefern überhaupt keine Farbreaktion. *1-Nitronaphthalin*, *8-Nitrochinolin* und *o-Nitrobrombenzol* zeigen erst nach langem Stehen Gelbfärbung. H. FREYTAG

Zur Unterscheidung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren durch Tüpfelreaktionen geben F. FEIGL und L. HAINBERGER[2] neue Arbeitsvorschriften an. — *Nachweis von Naphtholsulfonsäuren.* Aus der Reaktion von Formaldehyd mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) nach E. EGRIWE[3] war zu erwarten, daß auch andere Naphtholsulfonsäuren ähnlich reagieren würden. Dies ist nach folgender Methodik auch der Fall. In einem Mikroreagensglas vereinigt man ein Stäubchen der festen Probe (oder den Trockenrückstand eines Tropfens Probelösung) mit einigen Milligramm Hexamethylentetramin und 1—2 Tr. konz. Schwefelsäure. Es zeigt sich, je nach Substanzmenge, Violett-, Rot- oder Braungelbfärbung. Bei Chromotropsäure ist gelinde Erwärmung notwendig. Etwaige Fluorescenz beobachtet man mittels einer Analysenquarzlampe. Nachstehend sind die bei Anwendung von 0,25 mg Sulfonsäure auftretenden Farben und Fluorescenzen sowie die jeweiligen Erfassungsgrenzen in Mikrogramm angegeben: *1-Naphthol-4-sulfonsäure* dunkelbraun 1, Fluorescenz citronengelb 0,1, *1-Naphthol-5-sulfonsäure* orange 1, citronengelb 0,1, *1-Naphthol-6-sulfonsäure* rotbraun 2, gelbgrün 1, *2-Naphthol-7-sulfonsäure* orange 2, keine Fluorescenz, *2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure* rot 3, keine Fluorescenz, *2-Naphthol-6,8-disulfonsäure* keine Reaktion, *1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* violett 0,5, keine Fluorescenz, *8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure* rotbraun 1, keine Fluorescenz. Die Naphthylaminsulfosäuren geben keine Reaktion. — *Nachweis von Naphthylaminsulfonsäuren.* Die Kondensation mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* nach O. FREHDEN und L. GOLDSCHMIDT[4] (Bildung SCHIFFscher Basen) bewährt sich besonders. Auf der Tüpfelplatte vereinigt man 1 Tr. Probelösung mit 1 Tr. einer gesättigten Lösung des Aldehyds in Eisessig. Es entstehen, je nach Menge an Naphthylaminsulfonsäure, orange bis hellgelbe Färbungen. Nachweisbar sind 0,5 μg *1-Naphthylamin-3-sulfonsäure*, 0,1 μg *2-Naphthylamin-6-sulfonsäure*, 0,5 μg *1-Naphthylamin-4-sulfonsäure*, 0,25 μg *2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure*, 0,5 μg *8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure*. — Die Nachweise

[1] Analyt. Chemistry **27**, 805—807 (1955). Merck Inst. f. Therapeutic Res., Rahway, N. J. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 112—117. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Bras.).

[3] Diese Z. **110**, 22 (1937).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 338 (1937).

der Naphtholsulfosäuren und der Naphthylaminsulfosäuren werden durch nichtsulfonierte Phenole (Naphthole), sowie durch Phenol- oder Naphtholcarbonsäuren bzw. aromatische Amine und deren Salze gestört, die die gleichen Reaktionen zeigen. H. Freytag

Polynitroverbindungen, die in die Enolform übergehen können (—CH_2—NO_2 ⇌ —CH=NOOH) geben nach F. Feigl und V. Gentil[1] in der aci-Form mit Rhodamin B rotviolette Salze, deren rote benzolische Lösung im UV-Licht orange fluorsciert. Die Beobachtung wurde zu einer empfindlichen Tüpfelreaktion auf saure Polynitroverbindungen ausgebaut. 1 Tr. der schwach alkalischen Probelösung wird mit 5 Tr. einer 0,1%igen Lösung von Rhodamin B in 4%iger Salzsäure und 5 Tr. einer Äther-Benzolmischung (1 : 1) versetzt. Nach kräftigem Schütteln färbt sich die obere Schicht rot. — Thioverbindungen, wie Mercaptobenzthiazol u. a. geben eine ähnliche Reaktion; sie können jedoch leicht mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und damit unschädlich gemacht werden. G. Denk

Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Thiobenzophenon und Xanthion läßt sich nach R. C. Moreau[2] darauf gründen, daß diese Verbindungen durch Silbernitrat in 95 Vol-%igem Äthanol vollständig entschwefelt werden. Je S-Atom in der organischen Verbindungen entsteht 1 Mol. Ag_2S. Der Silbernitratüberschuß wird nach Volhard zurücktitriert. — *Ausführung.* Man löst eine etwa 0,00025 Mol entsprechende Einwaage des Thions kochend in 10 ml 95 Vol-%igem Äthanol und fügt zur heißen Lösung 10 ml einer 0,2 n Silbernitratlösung in 95 Vol-%igem Äthanol. Nach dem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch 5—10 min stehen, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert. In 50 ml Filtrat titriert man das unverbrauchte Silbernitrat mit 0,1 n Alkalithiocyanatlösung gegen Eisen(III)-ammoniumsulfat als Indicator. — Der Fehler wird für Xanthion mit + 1,30 und — 1,00% angegeben. H. Freytag

Über ein bemerkenswertes Verhalten von Zimtsäure-Derivaten bei der Papierchromatographie berichtet A. H. Williams[3]. Es war bereits früher bekannt, daß Chlorogensäure mit phenolischen oder alkoholischen Lösungsmitteln einen durch Fluorescenz erkennbaren Einzelfleck, mit wäßrigem Medium (2%iger Essigsäure) dagegen zwei Tüpfel gleichen analytischen Verhaltens, aber von unterschiedlicher Stärke liefert, wobei dem schwächeren Tüpfelfleck der höhere R_f-Wert zukommt. Nunmehr konnte gezeigt werden, daß beim Chromatographieren mit Essigsäure auch Kaffeesäure, sowie alle weiteren untersuchten *ungesättigten* Derivate der Zimtsäure (m- und p-Cumarsäure, Ferulasäure, Isoferulasäure, m- und p-Cumarsäure-methylester und Isoferulasäure-methylester) je 2 Tüpfelflecken, einen Hauptfleck und einen schwächeren mit höherem R_f-Wert, liefern. Dagegen lassen *gesättigte* Analoga (o-, m- und p-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure, p-Oxyphenylpropionsäure und Phloroglucin) jeweils nur einen Fleck erkennen. Die Erklärung ist höchstwahrscheinlich in einer Aufspaltung der Verbindungen in cis-trans-Isomere zu suchen, zumal auch in anderen Fällen ein höchst empfindliches Ansprechen gerade des Systems Cellulose-Wasser auf winzige Unterschiedlichkeiten konfigurativer Art bekannt ist. Durch UV-Bestrahlung der Lösungen wird das Isomeren-Gleichgewicht verschoben; entsprechend wird auch ein verändertes Intensitätsverhältnis der beiden Tüpfel in den Chromatogrammen gefunden. In einzelnen Fällen gelang die

[1] Analyt. Chemistry **27**, 432—433 (1955). Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).

[2] Bull. Soc. chim. France **1955**, 569—571. Faculté de Pharmacie, Paris.

[3] Chem. a. Ind. **1955**, 120—121. Long Ashton Research Station, Bristol (England).

partielle Isolierung der Isomeren durch Elution der betreffenden Streifenstücke. So gewonnene Eluate liefern bei erneutem Chromatographieren ihr spezielles Isomeres als dominierenden, das jeweils zweite Isomere als schwachen Begleittüpfel. Die Deutlichkeit der letzteren ist verschieden; sie hängt von der Schnelligkeit ab, mit der der natürliche Gleichgewichtszustand zurückgebildet wird. Ein abweichendes Verhalten zeigt einzig die o-Cumarsäure, weil sich deren cis-Form bei UV-Bestrahlung sehr schnell zum Cumarinring zusammenschließt. Hiermit konform finden sich bei o-Cumarsäure nicht 2, sondern nur 1 Tüpfel, dessen Intensität nach UV-Bestrahlung der Cumarinbildung entsprechend abnimmt. R. KLOCKMANN

Über ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung des Saccharins berichtet M. B. NEJMAN[1]. In 0,1 n Salzsäure beginnt die Elektroreduktion bei — 1,2 V; $E^1/_2$ = — 1,24 V (bezogen auf die n Kalomelelektrode). In 0,1 n Natronlauge beginnt die Reduktion bei — 1,6 V; $E^1/_2$ = — 1,78 V. In beiden Fällen beträgt der Diffusionsstrom etwa 50 μA. In neutraler 0,1 n LiCl-Lösung verläuft die Elektroreduktion in 2 Stufen mit den Werten $E^1/_2$ — — 1,96 und — 2,22 V. In saurer Lösung (HCl) fällt der Diffusionsstrom erst rasch (40 μA nach 6 Std), dann langsam (34 μA nach 4 Tagen). In neutraler Lösung (LiCl) bleibt $E^1/_2$ während längerer Zeit konstant. Daher empfiehlt es sich, eine saure Lösung sofort nach ihrer Herstellung zu polarographieren und die Bestimmung in 20—30 min zu beenden; in neutralen Lösungen mißt man am besten die erste konstant bleibende Welle. Die Eichkurve in neutraler Lösung (0,1 n LiCl) verläuft geradlinig, der Formel von ILKOVIČ gemäß. Die Bestimmung kann daher sowohl aus der Eichgeraden als auch nach dem Verfahren der Zusätze erfolgen. Beleganalysen ergeben Abweichungen bis zu 15% bei Parallelproben, in den meisten Fällen sind sie jedoch nicht größer als 10% (bezogen auf den Mittelwert). In sauren und alkalischen Lösungen übersteigt der Wert des Diffusionsstromes jenen der ersten Welle in neutralem Medium um das Doppelte. Unter der Annahme $n = 4$ (ILKOVIČ-Gleichung) berechnet sich der Diffusionskoeffizient des Saccharins zu $D = 6{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec (in saurer Lösung). Die Ergebnisse wurden mit einem visuellen Polarographen mit Capillaren 1,67 und 1,41 $mg^{-2/3}\,sec^{-1/2}$ erhalten. A. VON WILPERT

In einem Beitrag zur Mikroanalyse aromatischer Oxycarbonsäuren stellte G. WAGNER[2] papierchromatographische Trennversuche auf gepufferten Papieren an, um gewisse Anomalien im Verhalten der γ-Resorcylsäure (2,6-Dioxybenzoesäure) aufzuklären. Als Pufferlösungen dienen 0,1 mol Natriumcitrat/Salzsäure (p_H-Bereich 2—4), 0,1 mol Dinatriumhydrogenphosphat/Kaliumdihydrogenphosphat (p_H Bereich 5—8) und 0,1 mol Glykokoll/Natronlauge (p_H-Bereich 9—12). Als Lösungsmittel wird die organische Phase eines Butanol—Wassergemisches (1 : 1) verwendet. Es wird gefunden, daß sich die Salicylsäure wesentlich anders verhält als ihre beiden Isomeren. Im sauren Gebiet (p_H unter 4) liegt der R_f-Wert für alle drei Verbindungen über 0,9. Mit steigendem p_H-Wert sinkt zunächst der R_f-Wert der Salicylsäure am stärksten, erreicht aber bei p_H 6 einen konstanten Wert. Die R_f-Werte von m- und p-Oxybenzoesäure sinken zunächst langsamer, fallen dann aber beträchtlich ab. Ähnliche Zusammenhänge zeigen die einfachen aromatischen Dioxycarbonsäuren. Bei der γ-Resorcylsäure fällt der R_f-Wert bei p_H 2,0 ab, erreicht aber bereits bei p_H 4,0 einen bis p_H 12,0 konstanten Wert. Die Analogie im Verhalten der Salicylsäure und der γ-Resorcylsäure beruht auf der Bildung von Chelatstrukturen zwischen der Hydroxylgruppe bzw. zwischen den beiden Hydr-

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 175—179 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

[2] Pharmazie **9**, 741—746 (1954). Univ. Greifswald.

oxylgruppen und den Carboxylgruppen. Bei der Gentisin-, Brenzcatechincarbon- und β-Resorcylsäure kann nur jeweils das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrücke bilden. Durch die freibleibende Hydroxylgruppe wird ein steilerer Abfall der R_f-Kurve verursacht als bei der Salicyl- und γ-Resorcylsäure. — Der Einfluß der Adsorptionserscheinungen auf die Größe der R_f-Werte wird in „Papieradsorptionsversuchen" untersucht. Es zeigt sich, daß im sauren Bereich der R_f-Wert von Salicylsäure > m-Oxybenzoesäure > o-Oxybenzoesäure ist, im alkalischen Bereich jedoch umgekehrte Verhältnisse herrschen. — *Elektrophoretische Untersuchungen.* Die ionophoretischen Wanderungsweiten werden bei verschiedenen p_H-Werten festgelegt. Verbindungen mit Chelatstruktur zwischen Hydroxyl und Carboxyl wandern schon bei niedrigerem p_H-Wert zur Anode als solche ohne Chelatstruktur. Bei den aromatischen Dioxymonocarbonsäuren sind 3 Gruppen zu unterscheiden und zwar zwei Hydroxylgruppen, eine Hydroxylgruppe, keine Hydroxylgruppe in o-Stellung zum Carboxyl. — Die gute Löslichkeit der nicht dissoziierten Verbindungen in der organischen Phase des Lösungsmittelgemisches liefert bei den Monooxycarbonsäuren bei p_H unter 4, bei vielen Dioxycarbonsäuren bei p_H unter 3 und bei γ-Resorcylsäure bei p_H unter 2 hohe R_f-Werte. Das Absinken der Verteilungskurven erfolgt bei zunehmender Alkalität des Puffers. Für praktische Trennungen muß in den p_H-Gebieten gearbeitet werden, in denen entweder vollständige Dissoziation erfolgt oder die Säuren undissoziiert vorliegen. Die Festlegung der Verteilungskurven erlaubt zu erkennen, ob Chelatbildung zwischen Hydroxyl und Carboxyl vorliegt. Es wird Übereinstimmung mit dem von S. Soloway und P. Rosen[1] angegebenen Verfahren zur Bestimmung der Chelatstruktur festgestellt. — Die Identifizierung der einzelnen Substanzen auf dem Papier wird durch Farbreaktionen unterstützt [Eisen(III)-chlorid, ammoniakalisches Silbernitrat, diazotierte Sulfanilsäure]. Derivate, welche o- und p-Chinone bilden, lassen sich leicht durch ammoniakalisches Silbernitrat nachweisen. Beim Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure werden die den entsprechenden Phenolen zugehörigen Farbstoffe erhalten. Hydrochinonderivate lassen sich nicht kuppeln. Resorcinderivate liefern bedeutend intensivere Farben als die anderen Substanzen. Th. Breyhan

Analytik der Flavone. In Weiterführung ihrer Arbeiten[2] untersuchten L. Hörhammer und K. H. Müller[3] das optische Verhalten einiger Polyoxyflavonolglucoside und -methyläther. Verff. stellten fest, daß den freien Hydroxylgruppen am C_5, am C_7 und am $C_{4'}$ ein besonderer auxochromer Effekt zukommt, während diejenigen am C_3 und $C_{3'}$ eine wesentlich geringere auxochrome Wirkung entfalten. Dies ergab sich daraus, daß die Methylierung der OH-Gruppen bei den Reduktionsprodukten der Quercetinglucoside in 7- und besonders im 5- und 4'-Stellung jeweils eine ausgeprägte Hypsochromie zur Folge hatte. Dagegen liegt das Absorptionsmaximum des Reduktionsprodukts des Morins im Sichtbaren um 13 mμ kurzwelliger als dasjenige des Quercetinreduktionsprodukts, obwohl die zusätzliche, stark auxochrome Gruppe am $C_{2'}$ des Morins eine weitere Verschiebung der Bande zum Langwelligen erwarten ließe. Da Morin auch in anderer Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt (intensive Fluorescenz, abweichender R_f-Wert, Bildung farbloser, dann blauwerdender Lösungen bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure), diskutieren Verff. die Ursache für dieses Verhalten, die nach ihrer Ansicht in einer gegenseitigen Hinderung der stärker auxochromen Hydroxylgruppen bei der Bildung von Hydroxoninumformen liegt. H. Sperlich

---

[1] Analyt. Chemistry **25**, 595 (1953).

[2] Hörhammer, L., u. K. H. Müller: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**, 748 (1954).

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 31—38 (1955). Univ. München.

Die chromatographische Trennung der Aminofluorescein (AF)-Isomeren I und II beschreiben J. DE REPENTIGNY und A. T. JAMES[1]. Die stationäre Phase besteht aus Hyflo-Supercel (Kieselgur), von dem je 5 g mit 3 ml 0,2 m Natriumphosphatpufferlösung von p_H 8,0 getränkt werden. Das Isomerengemisch wird in einer Mischung von n-Butanol und Cyclohexan (65:35) gelöst und auf die Spitze der Kolonne gebracht. Die Entwicklung beginnt mit einem Gemisch von n-Butanol und Cyclohexan (30:60), bei dem nach dem Verfahren von K. O. DONALDSON, V. J. TULANE und L. R. MARSHALL[2] der Anteil an n-Butanol kontinuierlich erhöht wird. Der erste Teil des Eluates enthält AF II, dann folgt nahezu extraktleeres Lösungsmittel, während bei weiterer Entwicklung AF I isoliert wird. Verff. gewannen bei Anwendung von 100 g Hyflo-Supercel aus 365 mg des Isomerengemisches 179 mg AF I und 105 mg AF II. Verunreinigungen konnten gesondert abgetrennt werden.

K. SÖLLNER

Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis lipophiler, steroider Amine arbeiteten Ž. PROCHÁZKA, L. LÁBLER und Z. KOTÁSEK[3] aus. — *Ausführung.* Die Substanzen werden in Chloroformlösung in Mengen von 30 μg auf die Startlinie (Whatman-Papier Nr. 1) aufgetragen. Mit der Chromatographie beginnt man 1 Std nach dem Einhängen der betüpfelten Papierstreifen in die Kammer, die mit den Dämpfen von sekundärem Butanol und Wasser gesättigt ist. Gegen die Ausbildung schiefer Lösungsmittelfronten erwies sich Zerschneiden der Papiere, an der Startlinie beginnend, oder Einzeichnen starker Bleistiftstriche zwischen den Tüpfelbahnen als vorbeugend. — Amine mit *einem* Stickstoffatom im Molekül lassen sich gut trennen mit Butylacetat (mit Wasser gesättigt) oder mit einem System umgekehrter Phasen[4] [fixe Phase: 4 Tr. Petroleum (Kp. etwa 200° C) — 6 Tr. Petroläther (Kp. bis 60° C), mobile Phase: Äthanol—Wasser (7,5:25)]. Zur Trennung der steroiden Alkaloide aus der Rinde der Pflanze *Holarrhena antidysenterica* eignen sich die Systeme: Amylalkohol—Essigsäure—Wasser (4:1:5) (obere Phase); sekundäres Butanol, mit Wasser gesättigt und mit 0,5% konz. Salzsäure versetzt, ferner das System mit umgekehrten Phasen: fixe Phase wie oben, mobile Phase: Äthanol— konz. Ammoniak—Wasser (75:2:23). — Der Nachweis der Substanzen in den Tüpfeln erfolgt in üblicher Weise mit $SbCl_3$ und $SbCl_5$ nach 5 min langem Erhitzen auf 90° C. Einzelheiten wie auch weitere Lösungsmittelsysteme sind dem Original zu entnehmen.

H. FREYTAG

Über die fluorimetrische Bestimmung von N^1-Methylnicotinamid teilt H. L. ROSENTHAL[5] in einer vorläufigen Veröffentlichung den Befund mit, daß die Fluorescenzreaktion des N^1-methylnicotinamids mit Aceton in Alkali, welche auf der Bildung eines Naphtyridinderivates beruht, stark von der Konzentration und Einwirkungszeit des Peroxydes abhängig ist. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer genauen Kontrolle dieser beiden Faktoren, damit die Analysenresultate reproduzierbar werden. Es ergab sich ferner, daß zahlreiche Elemente die Bildung des Fluorescenzstoffes katalysieren, am meisten Iridium- ($5 \cdot 10^{-6}$ mol) und Cerium-salze ($8 \cdot 10^{-6}$ mol). Sie sind 1000mal wirksamer als H_2O_2.

J. EISENBRAND

Der Nachweis und die Trennung der 2-Ketogluconatphosphorsäureester gelingen nach J. DE LEY[6] auf *papierchromatographischem Wege.* Als Lösungsmittel dienen

[1] Nature (London) **174**, 927—928 (1954). Nat. Inst. Med. Res., Mill Hill, London.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 185 (1952); vgl. diese Z. **138**, 54 (1953).
[3] Chem. Listy **48**, 1066—1070 (1954) [Tschechisch]. Akad. Wissensch., Prag.
[4] PROCHÁZKA, Ž.: Chem. Listy **47**, 718 (1953).
[5] Science (Lancaster, Pa.) **120**, 231 (1954). Rochester 8, N. Y. (USA).
[6] Naturwissenschaften **42**, 96 (1955). Staats-Univ. Gent (Belgien).

I. Methanol—Ammoniak—Wasser (6:1:3), II. n-Propanol—90%ige Ameisensäure—Wasser (6:3:1), III. Pyridin—Ammoniak—Wasser (6:2:1), IV. n-Butanol (mit Wasser gesättigt)—90%ige Ameisensäure (2:1). Das Papier muß mit Säure gewaschen sein, die Salze werden durch Ionenaustausch in die freien Säuren übergeführt. Für die vier Lösungsmittel (in der Reihenfolge I—IV ergeben sich folgende R_f-Werte: *2-Ketogluconat* (A): 0,63, 0,39, 0,68, 0,32; *2-Ketogluconat-6-phosphat* (B): 0,36, 0,30, 0,09, 0,23; *2-Keto-3-desoxygluconat-6-phosphat* (C): 0,41, 0,47, 0,09, 0,37. — Durch zweidimensionale Chromatographie mit Kombinationen der Lösungsmittel werden die Trennungen weiter verbessert. Zur Sichtbarmachung der Flecken wird o-Phenylendiamin verwendet (400 mg + 0,65 ml konz. Salzsäure + 3 ml Wasser + 16 ml 96%iges Äthanol). Nach dem Trocknen und 3 min langem Erhitzen auf 100° C ergeben sich folgende Färbungen: A grün mit grünlicher Fluorescenz; B violett ohne Fluorescenz; C gelbgrün mit grünlicher Fluorescenz. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Furfurol gibt G. Bionda[1] ein neues Verfahren an, das auf der Oxydation von Furfurol zu Brenzschleimsäure mit Chloramin T in alkalischem Milieu beruht. — *Ausführung.* Zu 10 ml einer wäßrigen, etwa 0,1 g Furfurol enthaltenden Lösung fügt man (in dieser Reihenfolge) 10 ml 10%ige Kaliumjodid-, 25 ml einer etwa 0,1 n ChloraminT-lösung (14 g in 1 l) und 25 (allgemein A ml) ml n Natronlauge. Man schüttelt durch und läßt 1,5 Std stehen. Hierauf setzt man 40 (allgemein B ml) ml n Salzsäure zu und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator das nicht umgesetzte Chloramin T zurück. (Verbrauch *C* Milliliter 0,1 n Thiosulfatlösung). Mit n Natronlauge bestimmt man gegen Phenolphthalein die zur Neutralisation nicht verbrauchte Säuremenge (Verbrauch *D* Milliliter). Die Menge des Furfurols in Gramm berechnet man aus $(A + E + D - B)/10{,}42$, worin $E = 0{,}1\,C$. Die Zahl 10,42 stellt die Milliliter n Natronlauge dar, die der Menge Brenzschleimsäure aus 1 g Furfurol äquivalent sind. Die berechneten und gefundenen Werte stimmen ausgezeichnet überein. H. Freytag

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche

Über eine Farbreaktion von Gärungsprodukten berichten L. Rosenthaler und G. Vegezzi[2]. Verff. konnten Produkte der alkoholischen Gärung, vermutlich Alkohole, Aldehyde und Ketone nach einem Zusatz von Hexylresorcin und Trichloressigsäure durch Beobachten einer rosa Farbe nachweisen. Bei Gegenwart von Acrolein erscheint durch Überschneiden der Farbtöne eine lila Farbe[3]. — *Arbeitsweise.* 2,5 ml der Untersuchungssubstanz werden mit 2 Tr. einer 50%igen alkoholischen Lösung von Hexylresorcin und 2,5 ml einer konz. wäßrigen Trichloressigsäurelösung versetzt. Die Beobachtungsdauer wird mit 2—5 Std angegeben.

Doris Heiligmann

Zur Kaliumbestimmung im Wein empfehlen L. Deibner und P. Benard[4] das von A. F. Jevinš und Ja. K. Ozol[5] angegebene Verfahren. Nach der Mineralisie-

[1] Atti Accad. Sci. Torino **88**, 3—6 (1954). Univ. Turin (Italien).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 33—34 (1955). Eidgen. Alkoholverw., Bern (Schweiz).

[3] Vgl. auch L. Rosenthaler und G. Vegezzi, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **99**, 355 (1954); Pharmaz. Ztg. **100**, 70 (1955); vgl. diese Z. **147**, 235 (1955).

[4] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 165—180, 217—222 (1955). Inst. Nat. Rech. Agronom., Narbonne (Frankreich).

[5] Ž. anal. Chim. **8**, 53 (1953); vgl. diese Z. **142**, 298 (1954).

rung mit H_2O_2 und HNO_3 wird das Kalium mit einer methylalkoholischen, anilinhaltigen Weinsäurelösung gefällt und das Hydrogentartrat acidimetrisch bestimmt. — *Ausführung.* In einem 250 ml-Weithalsrundkolben werden 25—50 ml Wein (mindestens 12,5 mg Kalium enthaltend) mit 10 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung und 5 ml Salpetersäure (1,38) verascht. Man bringt auf einem elektrischen Sandbad (200—250° C Oberflächentemperatur) zur Trockne und behandelt den Rückstand erneut mit 5 ml Wasserstoffperoxyd und 2 ml Salpetersäure. Den HNO_3-freien Rückstand zieht man 4—5mal mit 10—15 ml kochendem Wasser aus, erhitzt die Auszüge zum Sieden und filtriert in ein 100 ml-Becherglas, das bei 5 ml eine Marke trägt. Das Filtrat wird auf 5 ml eingeengt und im Eisbad mit 1 Tr. einer 0,2%igen wäßrigen Helianthinlösung und einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure bis zur Rotfärbung versetzt. Nun gibt man unter Rühren (Rührapparat) ungefähr 10 ml Fällungsreagens (20 g Weinsäure in 500 ml Wasser unter Zusatz von 8 g frisch dest. Anilin gelöst, mit 99,5%igem Methanol auf 1 l ergänzt) zu und läßt 2 Std stehen. Die Farbe der Lösung muß gelb bleiben (unter Umständen Zusatz von weiteren 2 ml Fällungsreagens!). Der Niederschlag wird über ein aschefreies Filter abfiltriert und 5mal mit je 10 ml 99,5%igem Methanol ausgewaschen. Das Auswaschen ist beendet, wenn 5 ml Filtrat auf Zusatz von Hypochloritlösung (5 ml „Eau de Javelle" verdünnt auf 25 ml) innerhalb 2—3 min weder gelb, noch auf Zusatz von 0,5 ml einer 3%igen Phenollösung rotorange gefärbt werden. Nun bringt man das Filter mit dem Niederschlag in das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, gibt 50 ml ausgekochtes, CO_2-freies dest. Wasser zu, das man mit 1 Tr. 0,05 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht hat und erhitzt auf 80—90° C. Das Hydrogentartrat wird mit einer eingestellten carbonatfreien Natronlauge titriert. Der Titer der etwa 0,05 n Natronlauge wird gegen eine Kaliumchloridlösung [9,533 g KCl (entspr. 5 g K) im Liter] eingestellt, die in genau der gleichen Weise behandelt wird wie die zu untersuchende Probe. J. Koch

Über die flammenphotometrische Bestimmung und den Gehalt von Kalium und Natrium im Wein berichtet J. Wurziger[1]. Die Bestimmungen werden in mit dest. Wasser 1:10 verdünntem Wein mit dem Riehm-Lange-Photometer, Modell 2, ausgeführt. Als Heizquelle ist dem Propangas vor dem Leuchtgas der Vorzug zu geben. — An Hand von 155 untersuchten Weinen europäischer und außereuropäischer Länder wird nachgewiesen, daß der mittlere Kaliumgehalt bei 41% (bezogen auf die Asche) und Natriumgehalt bei 2,86% liegt. Für Kalium soll die unterste Grenze bei 25% und für Natrium die oberste bei 8% liegen. Abweichungen, die bei einer großen Zahl von italienischen Dessertweinen und Dessertweinen für die Wermutherstellung beobachtet wurden, werden auf unerlaubte Zusätze zurückgeführt. J. Koch

Für den papierchromatographischen Nachweis der bei Gärung von Traubenmost entstehenden nichtflüchtigen Säuren benutzen P. Böhringer und J. Wenzler[2] das absteigende Verfahren. Äpfelsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und erstmalig auch Milchsäure werden sicher nachgewiesen. Galacturonsäure ist wahrscheinlich vorhanden; der Nachweis von Chinasäure gelingt auf diesem Wege nicht. — *Arbeitsweise.* Es wird mit Papier von Sch. & Sch. Nr. 2043b gearbeitet. Als Laufmittel dient Butanol—Benzylalkohol—Ameisensäure (85%ig)—Wasser (7:7:1:2),

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 124—130 (1955). Staatl. Chem. Unters.-Anst. Bremen.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **100**, 458—462 (1955). Lehr- u. Forsch.-Anst. Wein- u. Gartenbau Neustadt, Weinstraße.

als Entwickler Bromkresolgrün[1]; die Laufzeit beträgt 31 Std. Die Äpfelsäure kann aus den Chromatogrammen quantitativ geschätzt werden, wenn man eine wäßrige Äpfelsäurelösung mitlaufen läßt. J. Koch

Für die Bestimmung der Gesamtsäure in Wein empfiehlt P. Jaulmes[2] nach kritischer Stellungnahme zu den bestehenden Methoden folgende *Arbeitsweise.* Die Titration wird durch einen Vorversuch eingeleitet. In einer Kristallisationsschale (12 cm ⌀) gibt man zu 25 ml dest. Wasser 1 ml 0,4%ige Bromthymolblaulösung und 5 ml kohlensäurefreien Wein. Mit 0,05 n Lauge titriert man bis zum Umschlag und fügt 5 ml Pufferlösung von p_H 7 zu (107,3 g Monokaliumphosphat + 500 ml n NaOH-Lösung im Liter). Die Farblösung dient bei der eigentlichen Titration zur Bestimmung des Farbumschlages (p_H 7). Man verfährt bei dieser in gleicher Weise. In einer Kristallisationsschale werden 30 ml dest. Wasser mit 1 ml Bromthymolblaulösung und 5 ml CO_2-freiem Wein gemischt und mit 0,05 n Lauge bis zum Farbumschlag (Vorversuch) titriert. Bei Weiß- und Roséweinen kann die Bromthymolblaumenge auf die Hälfte verringert oder die Weinmenge verdoppelt werden. An Stelle der 0,05 n Lauge benutzt man dann 0,1 n Lauge. Werden zur Titration der Gesamtsäure „n" Milliliter 0,05 n Lauge (für 5 ml Wein) verbraucht, so kann eine exakte Berechnung der im Wein enthaltenen Säuren nur erfolgen, wenn man eine Korrektur für die mittitrierte schweflige Säure vornimmt. Hierfür gibt Jaulmes folgende Formel an: Gesamtacidität in Gramm Schwefelsäure/Liter = 0,49 n — 0,035 n′ — 0,025 n″; n′ = Verbrauch an 0,01 n Jodlösung zur Titration des freien SO_2 im Destillat aus 20 ml Wein, n″ = Verbrauch an 0,01 n Jodlösung zur Titration der gesamten schweflige Säure in 20 ml alkalisiertem Wein (p_H 7). J. Koch

Die colorimetrische Bestimmung der Äpfelsäure in Wein, Obstwein, Traubensaft und Obstsaft wird von E. Kielhöfer, H. Aumann und M. Specht[3] unter Anlehnung an die Angaben von E. Nitschké[4] mit α-Naphthol durchgeführt. Die Farbreaktion wird hauptsächlich durch Weinsäure, Citronensäure über 1 g/l, Zucker und Tannine gestört, weshalb diese Stoffe vorher abgetrennt werden müssen. Als wirksam für die Abtrennung von Zucker und anderen Nichtelektrolyten hat sich die Behandlung mit einem Anionenaustauscher nach H. Tanner und H. Rentschler[5] erwiesen. Nur gerbstoffarme Weine mit weniger als 5 g/l Zucker können ohne Vorbehandlung zur Weinsteinausfällung kommen (amtliche deutsche Methode). Nach Entfernen der störenden Substanzen wird die Kondensationsreaktion der Äpfelsäure (als Ba-Malat) mit α-Naphthol (2 Std bei 100° C) durchgeführt und der Extinktionskoeffizient bei p_H 9,4 im Pulfrich-Photometer (Filter S 53) ermittelt: $c = 34{,}3\ (k - r)$, worin c = Äpfelsäuregehalt in Gramm/Liter, k = Extinktionskoeffizient nach Abzug der Weinsäurekorrektur, r = k-Wert des Blindversuches bedeutet. — *Arbeitsvorschrift. a) Ohne Ionenaustauscherbehandlung.* Das Filtrat von 100 ml Wein, dessen Weinsäure nach der amtlichen deutschen Methode als Weinstein gefällt wurde, wird auf 250 ml aufgefüllt. 50 ml werden im 100 ml-Meßkölbchen mit einer gesättigten $Ba(OH)_2$-Lösung bis zur alkalischen Reaktion (Phenolphthalein) versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nach gutem Umschütteln und $^1/_2$ Std Stehen filtriert man ab, verwirft die ersten 10 ml und fügt zu 5 ml der rosagefärbten Lösung

[1] Becker, E.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 249 (1954); vgl. diese Z. **145**, 114 (1955).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 157—163 (1955). Faculté de Pharm., Montpellier.

[3] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch. **100**, 449—458 (1955). Weinforsch.-Inst., Trier.

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 50 (1952); vgl. diese Z. **138**, 447 (1953).

[5] Schweiz. Z. Obst- und Weinbau **62**, 74 (1953).

25 ml Aceton (50 ml-Zentrifugenglas). Man läßt 2 Std bei 6° C stehen, zentrifugiert dann 4 min ab, löst den Niederschlag in 5 ml Wasser und fällt erneut mit 25 ml Aceton. (Kühlen!) Das Ba-Malat wird bei 100° C $1^1/_2$ Std getrocknet und dann nach c) weiter behandelt. — *b) Vorbehandlung mit Ionenaustauscher.* 100 ml Wein oder Most werden über eine Ionenaustauschersäule mit Permutit E (2 Tr./sec) filtriert, nachdem der Austauscher 12 Std in der 10fachen Menge n NaOH-Lösung aufbewahrt und schließlich alkalifrei gewaschen wurde. Als Austauschsäule dient eine 50 ml-Bürette (gerade Ausführung mit Hahn). Die Säule wird mit Wasser nachgewaschen. Man verwendet für Weine mit einem Zuckergehalt bis 15 g/l 500 ml Wasser, für zuckerreichere Weine und Moste 1000 ml. Bei gerbstoffreichen Weinen und Most wird noch anschließend mit 50 ml Alkohol und weiteren 100 ml Wasser nachgewaschen. Zur Weinsäurebestimmung (als Weinstein) eluiert man mit 100 ml n KOH-Lösung (2 Tr./sec). 15 ml Eluat werden verworfen, die nächsten 90 ml mit 6 n Salzsäure auf p_H 3,4—3,5 eingestellt, mit 8 g KCl versetzt und auf 250 ml aufgefüllt. 50 ml der weinsäurefreien Lösung versetzt man mit 2 ml gesättigter $BaCl_2$-Lösung und 6 n NaOH-Lösung bis zur neutralen Reaktion und verfährt wie unter a) beschrieben. An Stelle von Aceton verwendet man besser 95%igen Alkohol. — *c) Kondensationsreaktion und Messung.* Das abgekühlte Ba-Malat wird im Zentrifugenglas mit 3 ml einer frisch bereiteten schwefelsauren Lösung von α-Naphthol [0,5 g gelöst in 10 ml Schwefelsäure (1,84)] versetzt. An der Glaswand haftender Niederschlag muß in Lösung gebracht werden. Man verschließt das Rohr mit einem Gummistopfen und erhitzt dann 2 Std in einem Paraffinbad von 100° C. Nach dem Abkühlen mit Wasser setzt man zweimal 5 ml dest. Wasser zu (kühlen!). Die gelbe, durch $BaSO_4$ getrübte Lösung wird in ein 50 ml-Meßkölbchen übergespült und unter Kühlung mit fließendem Wasser vorsichtig (zuerst tropfenweise) mit 30 ml 4 n NaOH-Lösung versetzt, bis die Farbe der Lösung nach Rot umschlägt. Bis zur beginnenden Gelbfärbung gibt man dann n Salzsäure zu und füllt auf 50 ml auf. (Die Lösung ist im Dunkeln mehrere Stunden haltbar.) 10 ml der klar zentrifugierten Lösung werden im Dunkeln mit 15 ml 2%iger Boraxlösung alkalisiert (p_H 9,4) und zur Extinktionsmessung verwendet (Filter S 53, 1 cm-Küvette). Vom Extinktionskoeffizienten ist die Weinsäurekorrektur (0,008) in Abzug zu bringen. Der Äpfelsäuregehalt wird dann der mit Ba-Malatlösungen aufgestellten Eichkurve entnommen oder wie oben angegeben berechnet. J. Koch

Zur Bestimmung der Citronensäure im Wein, in weinhaltigen und weinähnlichen Erzeugnissen empfehlen K. Täufel und R. Pohloudek-Fabini[1] das Pentabromaceton-Verfahren nach G. W. Pucher, C. C. Sherman und H. B. Vickery[2, 3], für das 2 Ausführungsformen, nämlich die „Direktmethode" und die „Fällungsmethode" angegeben werden. Beide Ausführungen liefern zuverlässige und auf ± 5% reproduzierbare Werte. Bei Rotweinen sind die Abweichungen zwischen den beiden Methoden etwas größer als bei Weißweinen. Die Fällungsmethode muß nur in besonderen Fällen, nämlich bei zuckerreichen süßen Weinen angewendet werden; sonst kommt man mit der einfacheren Direktmethode aus. Beide Verfahren, besonders die Direktmethode eignen sich wegen ihrer einfachen und raschen Durchführung für Reihenuntersuchungen. — *Ausführung. Direktmethode.* Von Wein mit 100—500 mg/l Citronensäuregehalt nimmt man 2 ml, von anderen Weinen

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 28—32 (1955). Inst. f. Ernährungsforsch. Potsdam-Rehbrücke.

[2] J. biol. Chemistry **113**, 235 (1936); vgl. diese Z. **110**, 314 (1937).

[3] Über die Anwendung des Verfahrens zur Citronensäurebestimmung in biologischen Substraten vgl. K. Täufel, R. Pohloudek-Fabini u. U. Behnke, diese Z. **146**, 244 (1955).

entsprechend mehr oder weniger, verdünnt mit Wasser auf 70 ml, setzt 3 ml 50%ige Schwefelsäure und einige Siedesteinchen zu, hält etwa 10 min im Sieden, versetzt die abgekühlte, jetzt etwa 40 ml betragende Flüssigkeit mit 3 ml gesätt. Bromwasser und läßt 10 min stehen. Nach Entfärbung mit der gerade notwendigen Menge 3%iger H_2O_2-Lösung schüttelt man mit 25 ml reinem Petroläther aus, läßt die wäßrige Schicht ab und wäscht die Petrolätherschicht einmal mit 5—10 ml Wasser. Die mit dem Waschwasser vereinigte wäßrige Schicht wird nochmals mit 25 ml Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherschichten werden 5mal mit je 5 ml Wasser gewaschen, dann schüttelt man sie nacheinander mit 3,2 und 1 ml frisch bereiteter, 4%iger Natriumsulfidlösung aus, versetzt die vereinigten Sulfidlösungen im 10 ml-Meßkolben mit 3,5 ml frisch destilliertem Pyridin, füllt mit 50%igem Pyridin zur Marke auf und mißt die Farbe im Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 43 gegen Wasser. Die Eichkurve wird mit Citronensäurelösungen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — *Fällungsmethode.* Man versetzt dieselbe Menge Wein wie oben mit 0,5 g Zinkcarbonat und 0,2 g basischem Wismutnitrat, verdünnt mit Wasser auf etwa 20 ml, erhitzt, hält 5 min heiß und fügt in dieser Zeit tropfenweise 5 ml Wismutreagens (48,4 g Wismutnitrat, 18,2 g Mannit, 420 g Wasser) zu, kühlt ab und filtriert. Den Niederschlag bringt man samt Filter in den Fällungsbecher zurück, setzt zur Freisetzung der Citronensäure 9 ml 25%ige Phosphorsäure, 5 ml 25%ige Essigsäure und 20 ml Wasser hinzu, erhitzt fast zum Sieden, filtriert heiß durch ein Faltenfilter und wäscht 4mal mit je 10 ml heißer Waschlösung (je 10 ml 25%ige Phosphor- und Essigsäure auf 1 l). Die Filtrate werden mit Wasser auf 60—70 ml gebracht und nach der Direktmethode weiterbehandelt. A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Ascorbinsäure in Weinen und Fruchtsäften wird nach F. W. Müller[1] durch Messung der mit *Phosphor-18-Wolframsäure* erhaltenen Blaufärbung durchgeführt. Das Dichlorphenolindophenol-Verfahren eignet sich nicht zur Untersuchung der gefärbten Lösungen. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt eine Menge Probe, die bis zu 80 μg Ascorbinsäure enthält, mit dem gleichen Volumen 4%iger Metaphosphorsäurelösung, ergänzt auf 5 ml und fügt 1 ml 4,76%ige Natriumacetatlösung zu. Die erhaltene Lösung, die den p_H-Wert 3 $\pm$ 0,2 haben soll, verdünnt man mit Wasser auf 8,5 ml und versetzt mit 1,5 ml Folin-Reagens (vgl. unten). Nach 30 min mißt man die Extinktion mit Filter S 73 und vergleicht mit einem gleichbehandelten Parallelversuch, der im gleichen Volumen 1 ml 30%ige Formalinlösung enthält. Die Differenz der beiden Extinktionen, die vorher um die Blindwerte korrigiert werden, ist ein Maß für die Ascorbinsäuremenge. Die Eichkurve ist bis 80 μg ungefähr linear. — Folin-Reagens. 17,7 g Natriumwolframat in 6,5 ml 80%iger Orthophosphorsäure + 30 ml Wasser kocht man 1 Std, oxydiert mit Bromwasser und füllt auf 100 ml auf. H. Kurtenacker

Nachweis von Salicyl- und Benzoesäure im Wein. Bei Untersuchungen, die P. Archinard[2] gemeinsam mit M. Ferre (mit einem Spezialapparat) über die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein angestellt hat, konnte beobachtet werden, daß Salicylsäure und Benzoesäure mit Wasserdämpfen zum größten Teil flüchtig sind. Systematische Untersuchungen lieferten den Beweis, daß bei 100° C und entsprechend langer Destillation 94% der Benzoesäure und 80% der Salicylsäure überdestillieren. *Zum Nachweis der Salicylsäure* destilliert man in der Spezialapparatur (frz. Apparatur zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein) 10—20 ml Wein bis 200—250 ml Destillat übergegangen sind (Vorlage 2 ml H_2O). Zum

[1] Mitteilungsbl. d. GdCh-Fachgruppe Lebensmittelchem. **1955**, 19; Augustenberg.
[2] Ann. Falsificat. Fraudes 48, 213—217 (1955). Station Oenolog., Beaune (Frankr.).

Nachweis der Benzoesäure destilliert man 50 ml Wein, die auf $^2/_3$ ihres Volumens eingeengt wurden, bis 200 ml Destillat vorliegen (Vorlage 0,5 n Lauge + 1,5 ml dest. Wasser). In den Destillaten kann der qualitative Nachweis der Konservierungsmittel geführt werden. J. Koch

Für die Bestimmung von Invertzucker, Rohrzucker, Fructose und Glucose in Wein, Süßwein, Obst- und Fruchtsäften geben F. Wobisch und J. Schneider[1] der gravimetrischen Bestimmung vor den maßanalytischen Verfahren den Vorzug. Die Verff. beanstanden, daß die bisherigen Methoden auf ungleichen Reaktionsbedingungen aufgebaut sind und deshalb keine vergleichbaren Ergebnisse liefern. Es wird eine einheitliche Bestimmungsmethode für alle Zuckerarten vorgeschlagen. Fehlingsche Lösung: I. 69,26 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ werden in Wasser zu 1 l gelöst. II. 346 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$ + 103,2 g NaOH in Wasser zu 1 l gelöst. — *Arbeitsvorschrift.* Man mischt je 25 ml Fehling-Lösungen I und II in einem 400 ml-Becherglas mit der wie üblich vorbereiteten Zuckerlösung, die höchstens 0,2 g Zucker enthalten darf, ergänzt mit Wasser auf 100 ml und erhitzt die Flüssigkeit in möglichst genau 2 min zum Sieden. Das Erhitzen geschieht bei bedecktem Becherglas auf einem Drahtnetz mit Asbestring, damit seitliches Erhitzen des Bechers vermieden wird. Bei Beginn des Kochens wird die Flamme etwas verkleinert. Man erhält genau 2 min im Kochen, verdünnt dann sofort mit kaltem Wasser und filtriert durch ein gewogenes Filtrierröhrchen. Man spült den Niederschlag mit kaltem Wasser in das Röhrchen, wäscht einige Male mit heißem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Äther, trocknet 2 min im Trockenschrank bei 100° C und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. — Der Niederschlag enthält stets etwas mehr Sauerstoff als reinem Cu_2O entspricht (berechnet 11,118% O, im Mittel gefunden 11,43% O). Die auf Grund dieser Zusammensetzung neu berechneten Zuckertabellen sind im Original enthalten. E. Baertich

In einer papierchromatographischen Untersuchung von Weinverbesserungszuckern zeigt H. Thaler[2], daß diese Stoffe außer Glucose Reversionsprodukte enthalten. Isomaltose und Gentiobiose, ebenso ein Trisaccharid, konnten nachgewiesen werden. Auch Tetra- und Oligosaccharide sind in Spuren vorhanden. Die untersuchten 3 Weinverbesserungszucker lieferten verschiedene Chromatogramme, in einem Fall wird die Menge der Saccharide auf 10% geschätzt. Da die Reversionsprodukte nicht vergärbar sind, was die Chromatogramme der verbesserten Weine beweisen, bringt die Weinverbesserung mit solchen Stoffen eine Erhöhung des Extraktgehaltes (Weinfälschung!). Es wurde auf Papier Nr. 2043b G (Sch. & Sch.) chromatographiert. Die Zucker wurden in 5%iger Lösung (0,03 ml) aufgetragen und von den Weinen wurden 0.05 ml verwendet [Fließmittel: n-Propanol—Äthylacetat—Wasser (6 : 1 : 3), Laufzeit: 15—24 Std, Entwickler: saures p-Anisidinphthalat]. Die Reversionsprodukte werden durch R_G-Werte charakterisiert (Isomaltose R_G = 0,75—0,80, Gentiobiose R_G = 0,63—0,66, Trisaccharid R_G = 0,46), die man aus den bekannten R_f-Werten ermittelt: $R_{G\ \text{unbek. Kohlenhydrat}} = R_{f\ \text{unbek. Kohlenhydrat}}/R_{f\ \text{Glucose}}$. J. Koch

Zur Bestimmung von Phenol in Bier modifizieren G. Gorbach, G. Dedic und O. G. Koch[3] die Methode nach Gibbs[4], bei der das Phenol mit 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid colorimetrisch bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* Zu 250 ml Bier gibt man

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 40—46 (1954). Landw.-chem. Bds.-Vers.-Anst., Wien.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **100**, 359—366 (1955). Forsch.-Anst. Lebensmittelch., München.

[3] Fette u. Seifen **57**, 421—422 (1955). Techn. Hochsch. Graz.

[4] J. biol. Chemistry **71**, 445 (1927); **72**, 649 (1927).

10 ml Phosphatpufferlösung (Lösungen von 68,05 g KH_2PO_4 bzw. 87,09 g K_2HPO_4 je Liter im Verhältnis 4 : 1 werden auf p_H 6,0 eingestellt) und destilliert mittels Wasserdampfes genau 250 ml ab. Bei einem Phenolgehalt von 0,05—5 μg/ml werden 50 ml Destillat nach Zusatz von 10 ml Boraxpufferlösung (12,404 g Borsäure + 100 ml n Natronlauge im Liter werden mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 9,4 eingestellt) und 0,5 ml GIBBS-Reagenslösung (0,4 g 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid werden in 100 ml Äthylalkohol gelöst und filtriert; die Haltbarkeit beträgt im Dunkeln 4 Tage) 1 Std im Dunkeln belassen. Anschließend mißt man die Extinktion bei 590 mμ und liest nach Abzug des Blindwertes den Phenolgehalt aus einer Eichkurve ab. Beträgt der Phenolgehalt nur 0,001—0,1 μg/ml, dann arbeitet man mit der 5fachen Menge (250 ml Destillat) und schüttelt nach Zugabe von 50 ml Boraxpufferlösung und 0,5 ml GIBBS-Reagenslösung je 45 sec lang mit jeweils 45, 10 und 2mal mit je 5 ml n-Butanol aus. Die vereinigten Extrakte (wegen der n-Butanollöslichkeit in der wäßrigen Phase nur etwa 35 ml betragend) werden mit n-Butanol auf 40 ml aufgefüllt und nach 5 min langem Stehen wird die Extinktion bei 610 mμ gemessen. DORIS HEILIGMANN

Bei der papierchromatographischen Bestimmung von Chinin in Aperitifs geht J. BONASTRE[1] in folgender Weise vor. Man versetzt 25—50 ml des Getränks mit 2,5—5 ml n Natronlauge und extrahiert das Chinin durch mehrstündige Behandlung in einem Extraktionsapparat mit Äther. Der Ätherextrakt wird eingedampft, der Rückstand mit 5%iger Essigsäure aufgenommen und die Lösung in einem graduierten Reagensglas zu 2,5 ml aufgefüllt. Zur Papierchromatographie wird Papier Durieux Nr. 122 (Größe 36 × 40 cm) verwendet, das mit einer 0,5 n KCl-Lösung getränkt worden ist. Auf der einen Hälfte des Papiers werden steigende Mengen (2,5 μl, 5 μl usw. bis 20 μl) einer Lösung von 1 g Chinin in 1 Liter 5%iger Essigsäure aufgetragen, auf der anderen Hälfte in der gleichen Weise die zu untersuchende Lösung. Als Fließmittel hat sich eine Mischung von 100 Tl. n-Butanol und 2 Tl. Salzsäure (22° Bé), die mit Wasser gesättigt ist, bewährt. Man trocknet nach dem Chromatographieren (aufsteigendes Verfahren) bei 90—100° C, zieht dann das Papier in einer Entwicklerschale durch eine Reagenslösung, die in folgender Weise bereitet wird. Eine Stammlösung aus 2,5 g Wismutsubnitrat, 20 g Wasser, 5 g Eisessig und 4 g einer 10%igen KJ-Lösung wird kurz vor dem Gebrauch verdünnt, indem man 5 ml der Stammlösung mit 10 ml Eisessig versetzt und die Mischung mit Wasser zu 100 ml auffüllt. Nach Trocknen bei 90—100° C kann man den Chiningehalt der unbekannten Lösung durch Vergleich mit den Farbflecken aus der Lösung bekannten Gehaltes ermitteln. Die Methode ist anzuwenden bei Mengen zwischen 2,5 und 20 μg Chinin. Das gravimetrische Verfahren gibt in Weinproben stets wesentlich höhere Werte als die Chromatographie, weil die gravimetrische Methode die Gesamtmenge der Alkaloide liefert, während die papierchromatographische das Chinin allein zu erfassen erlaubt. L. ACKER

Über die Bestimmung der Korngröße von granuliertem Zucker mit standardisierten Sieben berichten J. R. JOHNSON und J. S. NEWMAN[2]. 100 g Substanz werden 8—15 min in einem mechanischen „Ro-Tap-Shaker" über eine Reihe von Sieben geschüttelt. Die Porengröße der Siebe ist vorher mit standardisiertem Kalk oder mit Glasperlen bekannter Größe genau zu messen. Es werden die Gewichtsmengen bestimmt, die von bekannten Sieben durchgelassen werden. Auf logarith-

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 109—113 (1955). Stat. Oenolog., agronom., Bordeaux (Frankreich).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1843—1846 (1954). The Amalgamated Sugar Co., Ogden, Utah (USA).

mischem Papier wird der prozentuale, zurückgehaltene Zuckeranteil in Abhängigkeit der Siebporengröße aufgetragen. Man erhält eine Gerade, die angibt, welche Porengröße einem 50%igen Durchgang entspricht. Dieser Wert entspricht der „Korngröße" (MA genannt = mean aperture). Berücksichtigt man die Porengrößen für 16%ige und 84%ige Siebwirkung, so läßt sich aus beiden eine Zahl für die Schwankungsbreite (CV genannt = coefficient of variation) errechnen. Man muß hierzu die Porengröße der entsprechenden Siebe (gemessen in inch) voneinander subtrahieren und durch die mit 2 multiplizierte Porengröße für 50%ige Siebwirkung dividieren und mit 100 multiplizieren. Die MA-Werte für amerikanischen Zucker schwanken zwischen 0,0083 -0,0098 inch, die CV-Werte zwischen 33 -53.

J. Koch

Über die Weiterentwicklung der Weißzucker-Colorimetrie berichten T. R. Gillett und D. W. Heath[1]. Auf Grund von Untersuchungen eines Ausschusses der zuckerherstellenden und -verarbeitenden Betriebe mit den verschieden gebräuchlichen Methoden wurde folgendes Standardverfahren zur Bestimmung der Färbung von Weißzuckerlösung entwickelt. — *Ausführung.* 50,00 g Zucker werden durch langsame Zugabe unter Rühren in kochendem dest. Wasser im Glasgefäß oder Gefäß aus rostfreiem Stahl gelöst. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ml aufgefüllt und die Messung ohne Filtration und ohne p_H-Wert-Einstellung bzw. Korrektur in einer Küvette von 10 cm Schichtdicke in einem Spektrophotometer bei 420 und 720 mμ gegen dest. Wasser ausgeführt. Die Berechnung des Farbindexes der Zuckerlösung erfolgt nach folgender Formel: $\frac{F_i}{} = \frac{1000\,[-\log T_{420} - 2\,(-\log T_{720})]}{bc}$; Absorption bei 420 m$\mu$ = $-\log T_{420}$, Absorption bei 720 mμ = $-\log T_{720}$, b = Küvettenschichtdicke in Zentimeter, c = Konzentration g/ml, T = Durchlässigkeit. — Mit dieser Methode wurden an 4 verschiedenen Zuckersorten in 6 Laboratorien Messungen durchgeführt, die eine maximale Abweichung des Farbindexes von $\pm$ 1,0 des Wertes zeigten. Daneben wird über eine neue Konstruktion eines speziellen Zuckercolorimeters (Fa. Beckman) berichtet, das nur mit drei Interferenzfiltern (420, 560 und 720 mμ) ausgerüstet ist. Als Strahlungsempfänger dienen eine blau bzw. rotempfindliche Alkali-Photozelle. Die Spezialküvette hat 10 cm Schichtdicke. Als Bedienung ist eine „Einknopfmethode" entwickelt worden. Vergleichsmessungen mit verschiedenen Zuckerproben in einem Spektralphotometer zeigten sehr gute Übereinstimmung der Meßwerte. Die Standardabweichung des Farbindexes lag bei $\pm$ 0,6 Einheiten.

H. Pohl

Die Bestimmung leicht hydrolysierbarer Fructoseeinheiten in Dextranpräparaten, wo sie als Verunreinigungen unerwünscht sind, nehmen C. S. Wise, R. J. Dimler, H. A. Davis und C. E. Rist[2] mit einem alkoholischen Anthron-Schwefelsäurereagens vor. Sie machen dabei von der Tatsache Gebrauch, daß Fructose wesentlich schneller als Glucose mit dem Reagens eine Färbung liefert. — *Arbeitsvorschrift.* Man wägt 60 mg Dextran, etwa 25—100 μg Fructose enthaltend, in Reagensgläser ein und fügt 2 ml Wasser hinzu. Bei jeder Bestimmung soll ein Glas mit 60 μg reiner Fructose sowie eine Blindprobe mit den Reagentien und — bei Fructosemengen unter 10% — auch eine Lösung eines Dextrans von hoher Reinheit in der gleichen Konzentration wie die zu untersuchende Probe mitlaufen. Zu jeder der in Eiswasser gekühlten Proben gibt man 8 ml alkoholisches Anthron-Schwefelsäurereagens (zu 60 ml absolutem Äthanol fügt man unter Kühlung 100 ml konz.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1780—1784 (1954). Calif.-Hawai. Sugar Refin. Corp., Ltd. Crokett, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 33—36 (1955). U.S. Dept. Agric., Peoria, Ill. (USA).

Schwefelsäure, dann nach Abkühlen auf Zimmertemperatur 200 mg Anthron; haltbar bei 6° C mindestens 3 Wochen) hinzu. Die gut durchgemischten, kühlen Lösungen werden in ein Wasserbad von 50° ± 0,5° C eingestellt. Nach 20 ± 0,1 min kühlt man die Gläser in einem Eisbad für 1 min etwas unter Raumtemperatur ab. Bei 620 mμ wird gegen die Blindlösung gemessen. Da die Farbtiefe sich während des Messens weiter entwickelt, sollen die Gläser einer Reihe hintereinander durchgemessen werden und anschließend sofort in umgekehrter Reihenfolge nochmals die Messung vorgenommen werden. Man benützt dann zur Berechnung den Mittelwert aus den beiden Ablesungen. Mit Hilfe des mitgeführten Fructosestandards wird der Faktor K = mg Fructose/Extinktion zum Umrechnen von Extinktion auf Fructose ermittelt. Dieser Faktor ändert sich von Fall zu Fall und muß daher jeweils neu bestimmt werden. Dann werden die Extinktionen, die bei der unbekannten Dextranprobe und bei dem Dextran von hoher Reinheit erhalten wurden, voneinander abgezogen; die erhaltene Differenz, multipliziert mit K, liefert die vorhandene Menge an Fructose. — *Eine weitere quantitative Methode*, bei der eine mit Resorcin erhaltene Färbung ausgewertet wird, wird mitgeteilt, außerdem noch *ein qualitatives Verfahren* zur Feststellung, ob überhaupt Fructose bzw. leicht abspaltbare Fructose vorliegt. wobei die nach vorsichtiger Hydrolyse gewonnenen Zucker papierchromatographisch getrennt und mit Harnstoff-Phosphorsäurereagens sichtbar gemacht werden. Dabei liefert Fructose wesentlich intensiver blaugrau gefärbte Flecken als Glucose in gleicher Konzentration. L. Acker

Zur Charakterisierung von Dextran (für klinische Zwecke) schlagen J. A. Riddick, E. E. Toops, jr., R. L. Wieman und R. H. Cundiff[1] eine Reihe an sich bekannter Methoden vor. Den *Dextrangehalt* der üblicherweise etwa 6%igen wäßrigen Lösung bestimmt man schnell und genau aus der hohen optischen Drehung (spezifische Drehung bei 546,1 mμ = 235,63°). — Die wichtige *Pufferkapazität* (= ml-Verbrauch an 0,1 n Alkalilauge für 1 l isotonische 6%ige Dextranlösung bis zum Umschlag von Phenolrot) ermittelt man, indem man 10 ml Dextranlösung mit 15 ml Wasser verdünnt und mit 0,01 n Lauge titriert. — Zur Bestimmung des *Durchschnittsmolekulargewichtes* empfehlen die Verff. einerseits die Phosphatmethode von M. J. Somogyi[2], welche die aldehydischen Endgruppen der Dextranmoleküle erfaßt und das *Zahlen*mittel ergibt, andererseits die Messung der Lichtstreuung, aus welcher man das *Gewichts*mittel bekommt. Wichtig ist noch die Kenntnis der *niedrigpolymeren* und der *hochpolymeren* Anteile, welche man durch Ausfällen von 10% und 90% des Dextrans mit Methanol abtrennt und deren Molekulargewicht man bestimmt. Vorher ermittelt man zweckmäßigerweise die Kettenlängenverteilung des ganzen Dextrans nach fraktionierter Fällung mit Methanol. Viscositätsmessungen sind nach Ansicht der Verff. zur Molekulargewichtskontrolle des Dextrans wegen des stark streuenden Verhältnisses von Zahlen- und Gewichtsmittel weniger geeignet. — Zur Bestimmung des *Methanolgehaltes* (Präparate für klinische Zwecke) destilliert man von 100 ml 6%iger Dextranlösung 50 ml ab und ermittelt im Destillat das Methanol colorimetrisch mit Chromotropsäure, z. B. nach den Verfahren von R. N. Boos[3] und von G. F. Beyer[4]. F. Neumann

Zur Bestimmung der Aminosäuren in Speisewürzen empfiehlt B. Scheunemann[5] eine Routinemethode, bei welcher man aus der mit überschüssiger Magnesia

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1149—1155 (1954). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **160**, 61 (1945).

[3] Analyt. Chemistry **20**, 964 (1948).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 745 (1951).

[5] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 123—124 (1955). Univ. Leipzig.

versetzten Probe zunächst das Ammoniak aus den vorhandenen Ammoniumsalzen abdestilliert. Dabei werden die Aminosäuren nicht angegriffen; sie werden anschließend im Destillationsrückstand durch Formoltitration erfaßt. — *Ausführung.* Man versetzt 2,5 g Substanz in einem 500 ml-Kolben mit etwa 200 ml Wasser, einigen Tr. Phenolphthaleinlösung und 2,0 g frisch gebrannter Magnesia und destilliert 10 min (nicht länger) in eine mit 20 ml 0,1 n Säure + einigen Tr. Phenolphthaleinlösung beschickte Vorlage. Der Kolbeninhalt muß während der Destillation rot, d. h. alkalisch bleiben. Das Destillat wird anschließend mit 0,1 n Lauge zurücktitriert (Best. des Ammoniak-Stickstoffs). Der Rückstand wird in einen 250 ml-Meßkolben filtriert, nachgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure auf schwach Rot neutralisiert und zur Marke aufgefüllt. Hiervon werden in 2 Hehnersche Zylinder je 50 ml pipettiert und dem einen 10 ml gegen Phenolphthalein neutralisiertes Formalin zugesetzt. Man titriert nun mit 0,1 n Lauge auf die Farbe des Vergleichszylinders, der unmittelbar vor dem Titrationsende mit kohlensäurefreiem Wasser auf das Volumen des 1. Zylinders gebracht wird. Zur Kontrolle kann man anschließend auch dem 2. Zylinder 10 ml Formalin zusetzen und auf den Farbton des 1. Zylinders titrieren. Beide Laugenverbrauche müssen übereinstimmen. Zur Berechnung des Aminosäure-Stickstoffes gilt: 1 ml 0,1 n Lauge $\cong$ 0,0014 g N.

Hildegard Telschow

Eine über längere Zeit haltbare Guajakreaktion zur Prüfung der Milch auf Hocherhitzung hat K. Lang[1] entwickelt. Er verfährt dabei folgendermaßen: Auf die Mitte eines quadratischen Stücks Filtrierpapier Sch. & Sch. Nr. 2040b bringt man mittels Tropfpipette einen Tropfen Guajak-Tinktur neu der Fa. Hauptner, Solingen, und läßt ihn von dem Papier ganz aufsaugen. In die Mitte des so entstandenen creme- bis blaßgraufarbenen Tropfbildes trägt man aus einem Tibhalm, wie er im Milchkonsum Verwendung findet, einen Tropfen Milch auf. Bei guajak-positiver Milch entsteht dabei ein kokardenartiges Bild: Das helle Zentrum wird von einem breiten, blauen bis blaugrünen Ring umgeben, an den sich das Creme bis Grau der unberührten Guajak-Tinktur anschließt. Bei negativem Ausfall bleibt das ganze Tropfbild cremefarben. Die so erhaltenen Tropfbilder lassen sich unter Lichtabschluß längere Zeit (mindestens 100 Tage) aufbewahren, wenn man die Trocknung unmittelbar nach dem Auftragen des Milchtropfens schonend - - am besten über einem Heizkörper der Zentralheizung — vornimmt. L. Acker

Zur Bestimmung von Kupfer in Milch und Trockenmilch modifizieren B. M. Krol und P. C. den Herder[2] die in einer früher veröffentlichten Arbeit[3] für Butter beschriebenen Methode, die auf der Extraktion des Kupfers mit einer alkoholischen Salzsäurelösung und colorimetrischen Bestimmung des Kupfergehaltes nach Zusatz von Natriumdiäthyldithiocarbaminat beruht. — *Arbeitsweise.* 10 g Trockenmilch werden mit 90 ml dest. Wasser von 60° C und 1,5 ml konz. Ammoniak 15 min lang bei 60° C geschüttelt. Zur Bestimmung werden nun 50 g einer flüssigen Milch oder 10 g der so vorbehandelten Trockenmilch in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umschütteln bis zu 65° C erhitzt, anschließend werden 10 ml konz. Salzsäure und 40 ml 96%iger Äthylalkohol hinzugefügt. Nachdem abermals auf 65—70° C im Wasserbad 15 min lang erhitzt wurde, kühlt man das Gemisch sofort mit Eiswasser auf 8° C ab und filtriert durch ein mit 50 ml

---

[1] Milchwissenschaft **10**, 128—129 (1955). Justus-Liebig-Hochschule, Gießen.

[2] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **9**, 56—62 (1955). Governm. Dairy Stat., Leyden (Holland).

[3] den Herder, P. C., u. B. M. Krol: Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **4**, 42 (1950); vgl. diese Z. **134**, 57 (1951/52).

dest. Wasser, 10 ml 30%iger Salzsäure und 40 ml 96%igem Alkohol vorbehandeltes Filter (3mal Durchspülen im Abstand von 30 min). Das Filter wird dabei mit einem Uhrglas bedeckt, die ersten 15 ml des Filtrats werden verworfen. Zu 15 ml des Filtrats fügt man in einem 25 ml-Meßkolben 3 ml einer 50%igen Citronensäurelösung und konz. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu, füllt zur Marke mit 50%igem Alkohol auf und schüttelt durch. 10 ml der Lösung dienen nach Zusatz von 2 ml Diäthyldithiocarbaminatlösung (0,05 g in 25 ml Wasser + 25 ml 96%iger Alkohol) zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfergehaltes im Elektrophotometer. Um einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, sollten sämtliche Glasgeräte vorher mit konz. Salpetersäure und warmem dest. Wasser gereinigt werden, ferner sollte nur 2fach dest. Wasser verwendet werden. Zudem wird die Durchführung von Blindproben empfohlen. Als durchschnittliche Abweichung wird 19 μg Cu/kg Milch sowohl bei Milch als auch bei Trockenmilch angegeben. Vergleichende Versuche mit der Veraschungsmethode ergaben bei der oben beschriebenen Extraktionsmethode durchschnittlich um 8 μg Cu/kg Milch höhere Werte. Doris Heiligmann

Die Bestimmung des Fettgehaltes in Milcherzeugnissen mit niedrigem Fettgehalt nach dem Verfahren von K. K. Jones[1] hat L. Radema[2] in der Modifikation von B. Heinemann und M. R. Rohr[3] eingehend studiert. Das Verfahren macht von der Tatsache Gebrauch, daß sich Fett auf einer Wasseroberfläche in monomolekularer Schicht ausbreitet, so daß bei Einhaltung bestimmter Bedingungen aus der Größe des Fettflecks ein Rückschluß auf die Fettmenge möglich ist. Nach den Erfahrungen der Verff. stellt das Ausmessen des Flecks die wichtigste Fehlerquelle dar. Die Methode ist umständlich und für Serienbestimmungen nicht geeignet. Auch ist die Genauigkeit nicht sehr groß. Bei genauem Einhalten der Bedingungen kann man das Verfahren für fettarme Milcherzeugnisse (Magermilch, Buttermilch) benutzen.

Arbeitsvorschrift. Eine schwarzglasierte Schale (Durchmesser 9,5 cm, Höhe 2 cm), die mit einer Paraffinschicht ausgekleidet ist, wird mit einer 0,2%igen Essigsäurelösung gefüllt. 0,5 ml einer 2%igen Lösung von Schmieröl (das vorher 5 Std auf 300° C erhitzt worden ist) in Petroläther läßt man aus einer Pipette auf die Oberfläche laufen. Das Milcherzeugnis wird nach Roese-Gottlieb extrahiert, das Fett in einer bekannten Menge Petroläther aufgenommen. Mit einer Pipette bringt man 5 μl dieser Lösung auf die Öloberfläche. Das Fett schiebt das Öl beiseite und der Fettfleck wird 3 min nach seiner Bildung in seinen Umrissen auf eine darüber gehaltene Glasplatte übertragen. Der Fettfleck soll nicht mehr als 30% der gesamten Oberfläche ausmachen. Das Ausmessen der Fleckengröße erfolgt entweder mit einem Planimeter unmittelbar oder nach Übertragen auf Papier durch Ausschneiden und Auswiegen des Papiers. Die Menge an Fett je Quadratzentimeter muß vorher gesondert bestimmt werden. L. Acker

Über den Einfluß der Ausführung der Extraktion bei der Bestimmung von Fett in Milch nach der Methode von Roese-Gottlieb berichten A. Seuss, F. Kiermeier, G. Lang und H. Teufel[4]. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen an konservierter und nichtkonservierter Rohmilch, ferner an pasteurisierter und homogenisierter Sterilmilch wird ein 3maliges Ausschütteln an Stelle der bisher üblichen 2maligen Extraktion (Differenzen von + 0,02 bis + 0,07% Fett) im Anschluß an

[1] Science **111**, 9 (1950).

[2] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **9**, 72—87 (1955). [Holländisch]. Nederlands Inst. Zuivelonderzoek (N. I. Z. O.), Ede (Holland).

[3] J. Dairy Sci. **33**, 703 (1950).

[4] Milchwissenschaft **10**, 85—90 (1955). Vers.- u. Forsch.-Anst. Milchw., Weihenstephan/Bayern.

die im Ausland gebräuchlichen Verfahren als notwendig erachtet. Eine wesentliche Beeinflussung durch Mitverwendung von rückstandsfreiem Destillat vorhergehender Ausschüttelungen wurde dagegen nicht festgestellt (Differenzen ± 0,00 bis + 0,02%). Konservierungsmittel in Form eines Zusatzes von 0,3% Kaliumdichromat zur Rohmilch stört die Bestimmung des Fettes nicht.

Doris Heiligmann

Der Einfluß der Temperatur und der Säurekonzentration bei der Fettbestimmung im Rahm nach Gerber wurde von F. Kiermeier und G. Pirner[1] untersucht, wobei die Ergebnisse mit der Gottlieb-Roese-Methode verglichen wurden. Der Befund von H. Hostettler und W. Lehmann[2], wonach mit dem Ansteigen der Wasserbadtemperatur auch der Fettgehalt erhöht wird, konnte bestätigt werden. Die geringsten Fehler bei der Einzelmessung scheinen bei 73° C zu liegen; auch darunterliegende Temperaturen erhöhen den Fehler nur unwesentlich. Säurekonzentrationen zwischen 60 und 70% erhöhen den Fettgehalt um so mehr, je geringerprozentig die Säure ist; bei Veränderung des spez. Gewichtes im Bereich von 1,52—1,62 um 0,01 wurde der Fettgehalt um rund ± 0,07% beeinflußt, wobei jedoch höhere Säurekonzentrationen (bis zu 57% Schwefelsäure) den Fettgehalt nicht so stark wie niedere verändern. Die qualitative Beschaffenheit des Fettes wird von Temperatur und Säurekonzentration kaum beeinflußt. Die Verff. unterstützen den Vorschlag von H. Hostettler und W. Lehmann[2], den Aufschluß bei 65° C und mit 68,7%iger Schwefelsäure durchzuführen.

H. Sperlich

Die Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in milchwirtschaftlichen Produkten und Bakterienkulturen werden von W. Ritter[3] an Hand der Literatur kritisch besprochen. Für das besonders geeignete Verfahren der Papierchromatographie wird eine *Arbeitsvorschrift* gegeben, die sich an die Verfahren von E. R. Hiscox und N. J. Berridge[4] sowie von B. Lindqvist und T. Storgards[5] anlehnt. 10 g der zerriebenen Substanz oder 10 ml Nährboden werden nach Zusatz von 5 ml 10%iger Schwefelsäure und wenig Stearinsäure als Antischaummittel einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem 50 ml abdestilliert sind, wird das Destillat nach Zugabe eines kleinen Überschusses an 0,1 n Natronlauge auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Kaliumhydrogensulfat verrieben und sofort mit wenig Butylalkohol aufgenommen. Man gießt vorsichtig vom Unlöslichen ab und macht mit Äthylamin gegen Bromthymolblau als Indicator alkalisch. Verf. arbeitet nach der absteigenden Methode mit Papier Whatman Nr. 1 und wassergesättigtem n-Butanol als Lösungsmittel. Die Laufzeit soll etwa 16 Std betragen. Nach dem Trocknen wird mit einer alkoholischen Lösung von Bromkresolpurpur besprüht. Die Äthylaminsalze der Fettsäuren erscheinen als instabile violette Flecken auf gelbem Grund. Bis zur Capronsäure ist so eine scharfe Trennung möglich, eine Identifizierung zwischen Caprylsäure und den höheren Säuren gelingt nicht mehr. Verf. diskutiert die Ergebnisse und deren Bedeutung bei der Untersuchung von *Käse, Butter, Milch und Bakterienkulturen*, ferner wird noch über verschiedene Verfahren zum Nachweis von Fettsäuren berichtet.

Doris Heiligmann

---

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **100**, 135—143 (1955). Forsch.-Anst. Milchw., Weihenstephan/Bayern.

[2] XIII. Int. Milchwirtsch. Kongr. III, Sekt. III, IV, V, S. 1216.

[3] Milchwissenschaft **10**, 122—127 (1955). Eidgen. Milchw. Vers.-Anst., Liebefeld-Bern (Schweiz).

[4] Nature (London) **166**, 522 (1950); vgl. diese Z. **135**, 204 (1952).

[5] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 87 (1953).

Zur Bestimmung von Acetylgruppen in Pektinstoffen schlagen Z. I. Kertesz und M. I. Lavin[1] einige Abänderungen der bekannten Methode vor, welche auf der Abspaltung der Essigsäure durch Alkali beruht. Um das Ausgangsmaterial in konzentrierter Lösung dünnflüssiger und dadurch besser pipettierbar zu machen, bauen sie es zuerst durch pectolytische Enzyme ab. Bei der alkalischen Verseifung wählen sie solche Bedingungen, daß alle Acetylgruppen abgespalten, aber noch keine Ameisensäure gebildet wird. (Kontrolle durch Chromatographie mit Kieselsäure und Butanol-Chloroform nach C. S. Marvel und R. D. Rands[2].) Zur Abtrennung der Essigsäure nach der Verseifung destillieren sie nicht wie üblich die angesäuerte Probe mit Wasserdampf, sondern extrahieren die Essigsäure mit Butanol—Chloroform (1 : 9), wodurch die Analysendauer erheblich verkürzt wird. — *Ausführung.* 1 g Pektinsubstanz mit etwa 1% Actylgruppen (sonst Einwaage entsprechend ändern) läßt man in 10 ml Wasser mit 100 mg eines pectolytischen Enzympräparates (z. B. Pectinol 100 D) bei 25—35° C über Nacht stehen, neutralisiert mit 2 n Natronlauge gegen Lackmuspapier, fügt Wasser und weitere Natronlauge bis zum Gesamtvolumen von 20 ml und einer Basenkonzentration von 0,2 n hinzu, läßt 3 Std bei 25° C verseifen, säuert mit 5 n Schwefelsäure auf einen p_H-Wert von 2,0—2,5 an und verdünnt auf genau 25 ml. Hiervon fügt man 2 ml zu 50 ml einer Butanol-Chloroformmischung (1 : 9) in einem Scheidetrichter und schüttelt 2 min bei 20° C kräftig durch. Dabei gehen 88,5% der Essigsäure aus der wäßrigen in die organische Schicht über. 20 ml der organischen Lösung titriert man mit 0,02 n Natronlauge gegen Kresolrot als Indicator. Das Ergebnis multipliziert man mit 1,13, um die unvollständige Extraktion der Essigsäure auszugleichen. F. Neumann

Die butyrometrische Bestimmung des Fettgehaltes in viscosen Zubereitungen (Schleimen und Breien) nach P. C. den Herder und F. Dijkstra[3] haben J. B. F. Brus und J. C. T. van den Berg[4] dahingehend verbessert, daß sie die Beschickung des Butyrometers mit einer Art Injektionsspritze vornehmen, die bei 20° C 10,77 ml Wasser faßt. Insofern diese viscosen Erzeugnisse in ihrer Dichte von Milch abweichen, muß noch eine Korrektur angebracht werden. Mit Hilfe einer Waage und der Spritze (Wägung einmal mit Wasser, dann mit der viscosen Zubereitung) läßt sich dieser Faktor leicht bestimmen. Da in manchen Fällen wegen unzureichender Zersetzung der Substanz durch die konz. Schwefelsäure die butyrometrisch ermittelten Fettwerte von den nach Weibull bestimmten abweichen, ist dann noch eine weitere Korrektur anzubringen, deren Größe für jede einzelne Substanz gesondert ermittelt werden muß. L. Acker

Über den Nachweis von Antioxydantien in Fett mit Hilfe verschiedener Ausschüttelverfahren und Farbreaktionen berichtet H. Janecke[5]. — *Arbeitsweise.* Zur qualitativen Prüfung auf Methyl-, Äthyl-, Propyl- und mittlere Gallate wird eine Fett-Petroläther-lösung (Einwaage 10 g Fett) 3mal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt und zur wäßrigen Lösung werden 5—10 Tr. 10%iges Ammoniak gegeben. Eine positive Reaktion zeigt sich durch Rosafärbung an. Höhere Gallate erkennt man, indem man zur Fett-Petroläther-lösung die gleiche Menge absol. Alkohol und ferner 5—10 Tr. Ammoniak und 1—2 ml Wasser hinzufügt und die Bildung eines roten Ringes beobachtet. Bei Verwendung von 72%igem Alkohol an Stelle von absol. Alkohol zur Ausschüttelung können Nordihydroguajaretsäure (NDGA), Butyl-

[1] Food Res. **19**, 627—632 (1954). Cornell Univ., Geneva, N. Y. (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 2642 (1950); vgl. diese Z. **146**, 45 (1950).

[3] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **6**, 18 (1952); vgl. diese Z. **140**, 78 (1953).

[4] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **9**, 42—55 (1955). [Holländisch]. Südholländ. u. kgl. Niederländ. Molkereien, Groningen und 's-Gravenhage.

[5] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 121—124 (1955). Univ. Frankfurt/Main.

oxyanisol (BHA) und Gallussäureester nachgewiesen werden. Hierzu gibt man zu 5 ml Extrakt 1 ml 2%ige Boraxlösung und 1 ml einer 0,01%igen alkoholischen Lösung von 2,6-Dibromchinonchlorimid. Während Gallate eine violettrote Färbung aufweisen, ergeben NDGA und BHA eine blaue Farbe. Beim Beobachten der Farbe im UV-Licht zeigt nur BHA eine blaue Fluorescenz. Eine weitere Unterscheidung dieser beiden Antioxydantien ist ferner durch Zusatz von einigen Tr. Bariumhydroxydlösung und 10%iger Natronlauge möglich. NDGA erkennt man nach Zugabe von Bariumhydroxydlösung an einer blauen, nach Zusatz von Natronlauge an einer rosa Farbe, während BHA nicht reagiert. Gallate ergeben ebenfalls eine vorübergehende Färbung. Zur Ausführung dieses Nachweises soll das Fett direkt, ohne vorherige Lösung in Petroläther mit 72%igem Alkohol (1 : 1) ausgeschüttelt werden. Ferner wird zur Prüfung auf Antioxydantien das Verfahren nach A. Emmerie und C. Engel[1] empfohlen, bei dem man zu dem Extrakt, den man durch Ausschütteln mit 72%igem Alkohol erhält, 0,2%ige alkoholische Eisenchloridlösung und 0,2%ige alkoholische α, α′-Dipyridyllösung gibt. Rotfärbung deutet auf Anwesenheit der 4 Antoxydantien. Eine Unterscheidung ist dabei möglich durch Beobachtung der unterschiedlichen Löslichkeit. So kann der Farbkomplex, der sich bei Gallaten bildet, durch Zugabe von Chloroform in eine blaue Chloroformschicht und in eine rotgefärbte Schicht leicht getrennt werden. NDGA und BHA werden unterschieden durch Beobachten der Farbbildung[2], NDGA soll 10mal rascher die Bildung des roten Farbkomplexes hervorrufen als BHA. Ein einwandfreier Nachweis von Tocopherolen neben den anderen Antoxydantien ist möglich nach vorheriger Trennung durch Extraktion mit 72%igem Alkohol.

Doris Heiligmann

Bestimmung von Fremdfett in Kakaoerzeugnissen. A. Purr[3] setzt seine früheren Arbeiten[4] fort und vergleicht in einer Zusammenstellung die bei 425 mμ erhaltenen Extinktionswerte (bzw. deren log ε-Werte) von reiner Kakaobutter mit solcher, der 5% und mehr Fremdfett zugesetzt wurden. Ferner wird an Hand von zahlreichen Versuchsbeispielen die Auswertung der mit Hilfe von chemischen und physikalischen Verfahren erhaltenen Analysendaten beschrieben. Dadurch wird erst eine Identifizierung der verschiedenen Fremdfette auch in Kombination möglich.

Doris Heiligmann

Die Anteile von Kaffee und Zichorie in Mischungen werden nach einem von E. B. Hughes und W. Wise[5] angegebenen Verfahren ermittelt, indem man 5 g Probe mit 100 ml Wasser am Rückflußkühler erhitzt und das spezifische Gewicht des erhaltenen Extraktes bestimmt. Wenn man die spezifischen Gewichte der 5%igen Lösungen von reinem gerösteten Kaffee und von reiner gerösteter Zichorie kennt, kann die prozentische Zusammensetzung der Probe berechnet werden. Für die spez. Gewichte wurden früher die Werte 1,0058 bzw. 1,0143 verwendet. Die Laboratorien von *Lyons & Co.*[6] machen nun darauf aufmerksam, daß infolge Änderung der Bezugsquellen heute mit anderen Zahlen gerechnet werden muß. Den von ihnen verwendeten Materialien entsprechen die Zahlenwerte 1,0064 bzw. 1,0154.

A. Kurtenacker

[1] Recueil Trav. chim. Pays Bas **57**, 1351 (1938); **58**, 283 (1939); vgl. diese Z. **123**, 56 (1942).

[2] Vgl. Mahon, Y., and R. A. Chapman, Analyt. Chemistry **23**, 1116, 1120 (1951); **24**, 534 (1952); vgl. diese Z. **137**, 56 (1952/53); **138**, 450 (1953).

[3] Fette u. Seifen **57**, 173—178 (1955). Inst. Lebensmitteltechnol. Verpackung, München.

[4] Purr A.: Fette u. Seifen **56**, 823 (1954); vgl. diese Z. **147**, 290 (1955).

[5] J. Soc. chem. Ind. (London) **53**, 189T (1934).

[6] Chem. and Ind. **1955**, 549. J. Lyons & Co., Ltd.

Über die Mikrobestimmung von Inosit, Colamin, Serin und Cholin in Weizenkeimen berichtet H. Sulser[1]. Verf. vergleicht zunächst zahlreiche Verfahren untereinander und empfiehlt zur einwandfreien Bestimmung papierchromatographische Methoden mit anschließender Auswertung im Spektralphotometer. — *Arbeitsweise.* 30—50 mg der Phosphatidsubstanz werden in einem Spitzröhrchen mit 3—4 ml 6 n Salzsäure 24 Std in einem Mikrohaubenrückflußkühler nach Gorbach gekocht. Nach Filtration durch ein Asbestfilter wird das Filtrat in einer Absaugglocke bei 70 mm Druck und 70° C zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser in ein Mikrobecherglas übergespült und nochmals zur Trockne eingedampft. Man löst in 100 μl Wasser und füllt in einer Mikroeprouvette zu 200 μl auf. — *Zum Nachweis von Inosit* werden 2 μl des Hydrolysates ein- oder mehrmals auf Papier Whatman Nr. 1 aufgetragen. Verf. arbeitet nach der Durchlaufmethode, als Lösungsmittel kommt ein Gemisch von Äthylacetat, Eisessig und Wasser (3 : 1 : 3) zur Anwendung. Als Entwicklungsdauer werden 6—48 Std, als Trockendauer 1 Std bei Zimmertemperatur angegeben. Zur Sichtbarmachung wird das Chromatogramm mit 2,5%iger methanolischer Silbernitratlösung besprüht, bei Zimmertemperatur getrocknet, 1 Std lang in Ammoniakdampf belassen und noch 10 min bei 100° C getrocknet. Vergleichende Versuche nach Zusatz einer bestimmten Menge Inosit ergaben 98,5—99,0% Übereinstimmung. — *Colamin (Äthanolamin) und Serin* können nebeneinander aus dem Hydrolysat bestimmt werden. Man arbeitet nach der absteigenden Methode mit Papier Whatman Nr. 1 und einer Mischung von n-Butanol—Äthanol—Wasser (80 : 25,5 : 60) als Lösungsmittel. Die Entwicklungsdauer beträgt 36—48 Std, die Trockendauer 1 Std bei Zimmertemperatur. Als Reagens dient eine 0,2%ige alkoholische Ninhydrinlösung, die entweder in der Entwicklungsflüssigkeit aufgelöst oder aufgesprüht wird. Anschließend wird noch 10 min bei 80° C getrocknet. Versuche ergaben bei Colamin 102,4%, bei Serin 97,8 bzw. 94,8% des theoretischen Wertes. Cholin stört die Bestimmung nicht. Zum spezifischen Nachweis von Cholin[2] empfiehlt Verf. Papier Sch. & Sch. 2043a, als Lösungsmittel ein Gemisch von tert.-Butanol—Methanol—Wasser (4 : 5 : 1). Als Reagens zur Sichtbarmachung nach dem Retentionsverfahren dient eine 1%ige Lösung von Phosphormolybdänsäure in Chloroform—Methanol (1 : 1), als Reduktionsmittel kam eine 0,1%ige Zinn(II)-Chloridlösung in 3 n Salzsäure zur Anwendung. Es wurden 108,1% wiedergefunden. Doris Heiligmann

Die polarographische Bestimmung von Nitraten und Nitriten im Salz und in der Lake zum Einpökeln von Fleisch bearbeiten R. Pleticha und E. Kržižova[3]. *Die Bestimmung der Nitrate* im frischen Pökelsalz erfolgt nach dem Uranylverfahren[4]. Zur Grundlösung (10^{-1} mol KCl + 10^{-2} mol Salzsäure + $2 \cdot 10^{-4}$ mol Uranylacetat) wird eine gleiche Grundlösung mit zusätzlich 10^{-3} mol KNO_3 zugegeben und die Eichkurve gezeichnet, dann eine 1%ige Lösung des Prüfsalzes zugegeben und wiederum bei — 1 V die Wellenhöhe bestimmt. Prüflake wird 10fach verdünnt zugegeben. — Zur Bestimmung der *Nitrite* werden 9 ml 10%iger Essigsäure mit 1 ml 10%iger „Pragandalösung" (von Luftsauerstoff befreit) ab — 6 V (Aku 2 V) bei 1/100 bis 1/500 Empfindlichkeit polarographiert, dann etwa 0,5 ml luftsauerstoff-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 251—294 (1954). Eidgen. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz).

[2] Vgl. H. Sulser u. O. Högl: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 81 (1953); vgl. diese Z. **146**, 36 (1955).

[3] Ž. anal. Chim. **9**, 366—372 (1954) [Russisch]. Forsch.-Inst. Technol. Nahrungsmittel, Prag (ČSR).

[4] Kolthoff, I. M., W. E. Harris and G. Matsuyama: J. Amer. chem. Soc. **66**, 1782 (1944).

freier Vergleichsnitritlösung zugefügt und wiederum polarographiert. Bei der Bestimmung der Nitrate und Nitrite in der abgearbeiteten (roten) Lakenlösung wird ähnlich verfahren, jedoch müssen vorher die Proteine durch Zusatz von je 2 ml Äthylalkohol zu je 1 ml Lake auf dem Wasserbad ausgefällt werden. Die Lake wird dann 50fach verdünnt und im N_2-Strom polarographiert. Man kann die Nitrate auch in essigsaurer Lösung polarographieren (ohne Alkohol, da Essigsäure die Proteine gleichfalls ausfällt). Die Nitrite im Schnellpökelsalz werden in Eisessig bestimmt. A. von Wilpert

Das an Papierchromatogrammen gemessene spektrale Remissionsvermögen zahlreicher Teerfarbstoffe, die zur Nahrungsmittelfärbung verwendet werden, stimmt nach Messungen von K. Yamaguchi, S. Fujii, T. Tabata und S. Kato[1] in seinem Verlauf sehr gut mit den Absorptionsspektren der in Äthanol, Chloroform oder wäßrig gelösten, reinen Farbstoffe überein. Die Minima der spektralen Remission sind bei der Mehrzahl der 24 untersuchten Farbstoffe gegenüber den korrespondierenden Absorptionsmaxima um 2—5 mμ nach längeren Wellen verschoben. Die Messungen wurden im sichtbaren Spektralbereich mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell B, mit Remissionsansatz durchgeführt. Die Verff. konnten auf diese Weise die Zusammensetzung handelsüblicher Farbstoffmischungen nach vorangehender papierchromatographischer Trennung qualitativ ermitteln. H. Specker

Vitamine. *Die Reinheitsprüfung synthetischer Thiaminpräparate* kann nach G. Marten und R. Gassmann[2] durch *Rundfilterchromatographie* erfolgen. In Petri-Schalen von 30 cm Durchmesser wird auf Sch. & Sch.-Papier Nr. 2045 b mit wassergesättigtem sekundären Butanol innerhalb 10 Std entwickelt, wobei scharf ausgeprägte Banden entstehen. Zur Bestimmung der R_f-Werte entwickelt man absteigende Durchlaufchromatogramme mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) auf Sch. & Sch. 2043 b, wobei Riboflavin als Bezugssubstanz verwendet wird. Die Sichtbarmachnung der Flecke erfolgt durch Besprühen mit einer Mischung aus 25 Tl. 0,5 n methanolischer Natronlauge und 1 Tl. 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung. Unter der Analysenquarzlampe mit UG 2-Filter fluorescieren die Flecke hellblau. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,02 mcg Thiamin/ml. Die Fluorescenzintensität der Flecke kann durch photographische Registrierung über Photozelle und Spiegelgalvanomater durch Beleuchtung mit einem Quecksilberhochdruckbrenner HBO 50 mit vorgeschaltetem UG 11-Filter ermittelt werden (Technik im Original). Verff. konnten bei der Untersuchung von aus dem Handel bezogenen Thiaminchloridmustern feststellen, daß diese geringe Mengen von Synthese-Zwischenprodukten sowie etwas Thiochrom enthielten. K. Söllner

Die Thiochrommethode zur Bestimmung von Vitamin B_1 nach B. C. P. Jansen[3] in der Modifikation von H. Roth[4] wurde von K. Scharrer und R. Preissner[5] überprüft und teilweise etwas abgewandelt. Die wesentlichste Abänderung besteht darin, daß an Stelle des von Roth beschriebenen improvisierten Fluorimeters (Hanauer Analysenlampe + Pulfrich-Photometer) das Fluorescenzzusatzgerät (Zeiss, Jena) zum Pulfrich-Photometer verwendet wird. Statt der sonst üblichen Vergleichs-

[1] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1322—1326 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) National Hygien. Lab., Tokio (Japan).

[2] Vitamine u. Hormone **6**, 318—326 (1954). Anstalt f. Vitaminforsch. u. Vitaminprüf., Potsdam-Rehbrücke.

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 1046 (1936); Z. Vitaminforsch. **7**, 239 (1938); vgl. diese Z. **128**, 55 (1948).

[4] Z. Vitaminforsch. **19**, 309 (1948); vgl. diese Z. **130**, 94 (1949/50).

[5] Landwirtsch. Forsch. **7**, 36—45 (1954). Liebig-Hochsch., Gießen.

lösungen dient ein fluorescierendes Vergleichsglas zur Messung der Thiochromfluorescenz. Der gläserne Vergleichsstandard wird mit Thiochromlösungen aus reinem Thiaminhydrochlorid geeicht. Die Arbeit enthält eine ausführliche Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Vitamin B_1 in pflanzlichem Material und bringt wertvolle Hinweise zur Bewältigung methodischer Schwierigkeiten. H. SPERLICH

Bei der Elektrophorese von Vitamin B_{12} in einer TISELIUS-SVENSSON-Apparatur[1] haben L.-E. ERICSON und H. NIHLÉN[2] in Fortsetzung früherer Messungen[3] folgende Beobachtungen gemacht. Zunächst wurde Vitamin B_{12} (43 mg) in 200 ml

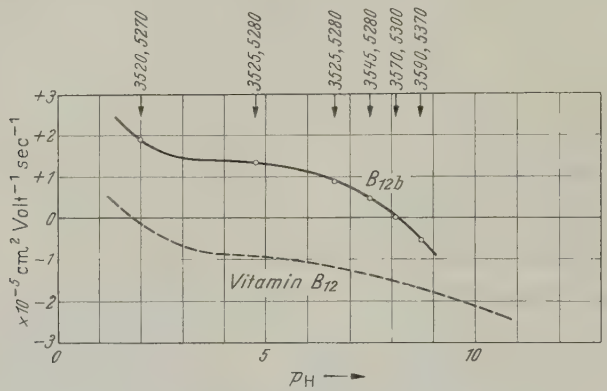


Abb. 1. Elektrophoretische Beweglichkeiten von Vitamin B_{12a} und Vitamin B_{12b} nach ERICSON und NIHLÉN

Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure auf p_H 4,2 eingestellt und dann bei währendem Stickstoffstrom dem Tageslicht ausgesetzt. Der Cyankomplex geht in die Aquoverbindung (Vitamin B_{12a}) über, die nach Abdampfen im Vakuum, Fällen mit Aceton und Umkristallisieren rein erhalten wird. Werden hiervon Lösungen bei verschiedenem p_H-Wert hergestellt, die 100 μg der Aquoverbindung je Milliliter und 2% Glucose enthalten, und werden diese wie früher[3] angegeben der Elektrophorese unterworfen (bei andauernder Belichtung) und die Wanderwege spektralphotometrisch gemessen, so erhält man die in Abb. 1 angegebenen Beweglichkeiten, d. h. Vitamin B_{12a} ist in sauren Lösungen ($p_H < 8{,}1$) beständig und steht im Gleichgewicht mit der Hydroxyverbindung (Vitamin B_{12b}), die selbst saure Eigenschaften besitzt und bis etwa p_H 10 beständig ist. Letzteres übt einen bathochromen Effekt aus. K. CRUSE

Die chromatographische Trennung der Vitamine der B_{12}-Gruppe haben W. FRIEDRICH und K. BERNHAUER[4] am Beispiel der verschiedenen Vitamin B_{12}-Arten, wie sie im Faulschlamm vorkommen, studiert. Bei der Adsorptionschromatographie an Al_2O_3 wurden bei der Entwicklung mit Aceton von steigendem Wassergehalt erst dann bessere Trennungen erhalten, wenn in Gegenwart von Cyanid gearbeitet wurde. Dabei wird allerdings der Faktor III nicht mit befriedigender Reinheit gewonnen,

[1] SVENSSON, H.: Arkiv Kemi, Mineralog., Geol. **22 A**, Nr. 10 (1946).

[2] Ark. Kemi (Stockholm) **6**, 481—485 (1954). Inst. Technol., Stockholm, Res. LKB-Lab., Appelviken (Schweden).

[3] ERICSON, L.-E., u. H. NIHLÉN: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 980 (1953).

[4] Z. Naturforsch. **10 b**, 6—12 (1955). Aschaffenburger Zellstoffw. AG, Stockstadt/Main.

die Ätiocobalamincarbonsäuren ließen sich äußerst schwer eluieren. Bei der Verteilungschromatographie bewährte sich Silicagel nicht, dagegen wurden mit Cellulose (Whatman Standard Grade) gute Ergebnisse bei Verwendung von sek.-Butanol als Entwickler, das 0,5—1 ml 10%ige wäßrige HCN-Lösung je Liter enthält, gewonnen. Die Trennwirkung der Säule wird wesentlich erhöht, wenn man diesen Entwickler noch mit Perchlorat sättigt. Besonders günstig wirkt sich diese Änderung der Entwicklerzusammensetzung auf die Trennung des Vitamins B_{12} von den andern Faktoren aus. Durch diesen Zusatz wird die Wanderungsgeschwindigkeit verschieden stark verringert. Die langsamer wandernden Faktoren III, A und Pseudo-B_{12} laufen hierbei zu langsam. Bei komplizierteren Gemischen wird so vorgegangen, daß mit sek.-Butanol (20—25% Wasser enthaltend und mit Kaliumperchlorat gesättigt) entwickelt wurde. Nach Durchlaufen der schnelleren Faktoren (Ätiocobalamin) wird der Wassergehalt schrittweise auf 25—28% erhöht, worauf man dann Vitamin B_{12} und ähnlich wandernde Faktoren isoliert. Schließlich entwickelt man mit dem wassergesättigten Entwickler die langsamer wandernden Faktoren. Bei der Papierchromatographie fand der gleiche Entwickler Verwendung, bei dem ebenfalls die verbessernde Wirkung des Kaliumperchlorats deutlich in Erscheinung trat. Die Faktoren III, A und ψ wurden hierbei gut getrennt. L. Acker

2. Auf Handel, Industrie u. Landwirtschaft bezügl. Methoden

Atmosphärische Luft. Über eine *colorimetrische Methode zur Bestimmung von Methylbromid in der Luft* durch die Reaktion mit Pyridin in natronalkalischer Lösung berichtet G. A. Lugg[1]. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei etwa 50 mg/m³. Methyljodid, Äthyljodid, Äthylbromid geben ähnliche Färbungen gleicher Intensität und müssen daher abwesend sein. Äthylchlorid, Äthylendichlorid und Äthylendibromid sowie Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen und Tetrachloräthan stören ebenfalls etwas. — *Ausführung.* Man füllt eine 10 l-Flasche mit der zu untersuchenden Luft, gibt dann 15 ml 99%iges Pyridin in die Flasche, verschließt diese sofort wieder und benetzt die Gefäßwände durch Schwenken mit der Lösung. Nach einer Standzeit von mindestens 7 Std wird die Flasche geschüttelt, umgedreht und die Lösung abgelassen. 10 ml dieser Lösung werden in einem Reagensglas (150 × 25 mm) mit 0,5 ml 0,5 n Natronlauge versetzt und 15 min bei 95° C gehalten. Nach dem Abkühlen in einem Wasserbad auf Raumtemperatur setzt man 0,5 ml filtrierte 2%ige Gummighattilösung zu und mißt die gelbe Färbung nach 10 min mit einem Violettfilter (400—430 mμ) in einer 10 mm-Küvette gegen Wasser. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen (0—10 ml) der auf folgende Art gewonnenen Methylbromidlösung aufgestellt: Man gibt 0,5 g Methylbromid (mit festem CO_2 gekühlt) in einen tarierten Meßkolben, der etwa 30 ml 90%iges Pyridin enthält, wägt den Kolben zurück und füllt anschließend mit 90%igem Pyridin zur Marke auf. Eine Abnahme mit etwa 10 mg Methylbromid/ml wird mit Pyridin und Wasser so verdünnt, daß eine Lösung mit 0,15 mg Methylbromid/ml in 99%igem Pyridin entsteht. H. Pohl

Zur Messung der Staubmenge, die aus der Atmosphäre herabfällt, vergleichen R. L. Pond und R. R. Paxton[2] zwei Verfahren miteinander. Bei dem einen Verfahren wurden zylindrische Glasgefäße (15,4 cm⌀, 20,3 cm Höhe), die mit 1 l dest. Wasser bis zur Höhe von etwa 5,7 cm gefüllt waren, der Atmosphäre ausgesetzt. Hierauf wurden in dem Wasser die festen Teile, gelöst und ungelöst, bestimmt. Bei

[1] Analyst (London) **80**, 290—295 (1955). Defence Stand. Lab., P.O. Ascot Vale, Victoria (Australien).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 714—716 (1955). Univ. Stanford, Calif. (USA).

dem anderen Verfahren dienen Glasplatten (12,5 × 25 cm) die mit Vaselin überzogen sind, zum Auffangen der Staubteilchen. Nach Beendigung des Versuches löst man den Überzug mit einem Petroläther-Benzolgemisch von den Platten herunter, filtriert die trübe Flüssigkeit durch einen Filtertiegel und wägt den Rückstand. Bei der ersten Arbeitsweise beträgt die Standardabweichung 12,6%, bei der zweiten 6,8%. Das zweite Verfahren ist also vorzuziehen. Die Meßergebnisse sind dabei außerdem etwas höher als in den Glaszylindern. A. KURTENACKER

G. D. CLAYTON und P. M. GIEVER[1] verwenden zur *Ermittlung kleiner Mengen an staubförmigen Verunreinigungen in der Luft* eine Apparatur, das Transmissometer, mit dem die Durchsichtigkeit der Luft bestimmt wird. Der Apparat besteht aus einer konstant gehaltenen Lichtquelle, einem Empfänger, einem Verstärker und einem Anzeigegerät. Untersucht wurde mit den in Detroit ausgeführten Messungen der Einfluß der Jahreszeiten, der Windrichtung, der Temperatur, des Regens und des Schnees auf den Staubgehalt bzw. die Durchsichtigkeit der Luft.

Zur Identifizierung der Staubteilchen in der Luft schlägt J. L. MONKMAN[2] sie auf Glaswolle oder ähnlichen Trägern nieder und setzt sie mit gas- oder dampfförmigen Reagentien zu Verbindungen um, die charakteristische Kristalle bilden. Die Reaktion wird in einem zylindrischen Rohr aus Borsilicatglas ausgeführt, in dem sich die Träger befinden und welches unter Umständen durch einen Platindraht bis 500° C erhitzt werden kann. Die Reagentien: Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, O_2, N_2, H_2, Wasserdampf, Alkohol, Ammoniak, Acetylaceton werden unter Vermeidung von Gummiverbindungen als Dämpfe oder Gase in das Rohr geleitet und die gebildeten Kristalle werden dann mikroskopisch untersucht. — *Beispiele. Calcit* reagiert mit Salzsäuredämpfen sehr schnell zu Tröpfchen von $CaCl_2$-Lösung in welchen nach einiger Zeit hexagonale oder rhombische Kristalle erscheinen. Mit Essigsäure, Schwefelsäure, Acetylaceton entstehen ebenfalls charakteristische Kristalle. — *Eisenverbindungen* geben mit Salz- oder Salpetersäure Tröpfchen, aus denen später Kristalle wachsen. Man kann sie auch mit Salzsäure und $K_4Fe(CN)_6$ zu Berliner Blau reagieren lassen. — *Arsenik* kann bis herab zu 3 μg direkt auf dem Träger im Elektronenmikroskop identifiziert werden. Kleine Mengen bis zu 0,1 μg führt man mit Zink, $SnCl_2$-Lösung und konz. Salzsäure in AsH_3 über und leitet das Gas dann durch ein mit $HgBr_2$ getränktes Filtrierpapier. — *Schwefelsäure* wird auf dem Träger, der mit Bariumchlorid oder Benzidinhydrochlorid getränkt ist, niedergeschlagen. Nach der Einwirkung von Wasserdampf bilden sich die Barium- bzw. Benzidinsulfatkristalle. — Um *organisches Material* nachzuweisen wird die auf dem Träger niedergeschlagene Probe unter N_2 erhitzt und dann mit N_2 über Silicagel geführt. Durch Wiederholung bei steigenden Temperaturen und jeweils frischem Silicagel erhält man entsprechend der verschiedenen Flüchtigkeit einzelne Fraktionen, die mit üblichen organischen Lösungsmitteln vom Silicagel herabgelöst und durch ihr Ultrarotspektrum charakterisiert werden können. — *Metalloxyde* und *Metalle*, wie Pb, Zn, Cd, Sb, Cu, Mn, Be, U, läßt man mit Salzsäuredämpfen reagieren. Blei- und Cadmiumchlorid bilden sofort charakteristische Kristalle, die anderen Chloride erst nach Einwirkung von Acetylacetondämpfen. G. DENK

Zwecks Ermittlung der Luftverunreinigung durch Kraftfahrzeuge beschreiben J. K. WALKER und C. L. O'HARA[3] die Analyse von Auspuffgasen mit Hilfe der

[1] Analyt. Chemistry **27**, 708—713 (1955). Public Health Service, Detroit, Mich.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 704 708 (1955). Dptm. of. Nat. Health and Welfare. Ottawa (Canada).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 825 -828 (1955). Consolidated Engineering Corp., Pasadena, Calif. (USA).

Massenspektrometrie. Da das massenspektrometrische Verfahren alle in den Abgasen der Verbrennungsmaschinen auftretenden Produkte zu erfassen gestattet, ist es für diesen Zweck besonders geeignet. Die größte Schwierigkeit ist die Probenahme. Die Proben werden deswegen kontinuierlich aus dem Auspuff eines Wagens entnommen. Die im Auspuffgas enthaltenen Mengen Luft, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Wasser, Wasserstoff, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Stickoxyd, Diolefine usw. wurden in Abhängigkeit von der Drehzahl eines im Leerlauf mit 500—4500 U/min arbeitenden Benzinmotors bestimmt. Zur Ausführung der Analyse dienten die Consolidated-Massenspektrometer Typ 21—610 und 21—103 B. Die Gaseinlaßsysteme waren beheizt. Es wurden alle Massen zwischen m/e = 2 und 200 erfaßt. Der Wasserstoffgehalt zeigt nach diesen Untersuchungen bei 1000 U/min ein Maximum, der Luftgehalt ein solches bei 1550 U/min. Der Kohlenmonoxydgehalt bleibt nahezu konstant. Die stetige Zunahme eines nicht exakt identifizierten Körpers bei m/e = 30 mit steigender Drehzahl des Motors führen die Verff. auf die Bildung von Stickoxyd zurück, das bei höheren Temperaturen, wie sie bei schnellerem Lauf der Maschine entstehen, in verstärktem Maße aus Stickstoff und Sauerstoff gebildet wird. J. Rasch

Die Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Gasgemischen kann nach Y. Kauko und S. Dröger[1] durchgeführt werden, indem man das Gas durch eine NH_4Cl-Lösung leitet und die Änderung des p_H-Wertes mißt. Zwischen dem NH_3-Gehalt der Gasphase und dem p_H-Wert der Lösung besteht für 1 molare NH_4Cl-Lösung bei 25° C die Beziehung: $P_{NH_3} = p_H - 11{,}11$. — *Durchführung.* Man leitet zunächst Luft durch 0,4 ml der mNH_4Cl-Lösung bei 25° C, bis der p_H-Wert konstant wird (p_H 6). Durch dieselbe Capillare leitet man dann das zu untersuchende Gas (etwa 0,7 l) in die Lösung ein, bis das Gleichgewicht erreicht ist (etwa 30 min) und bestimmt den p_H-Wert auf $\pm$ 0,01 genau. Die Analysenfehler werden mit $\pm$ 2,3% angegeben. A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Mercaptanen in Gasen bei Gegenwart großer Schwefelwasserstoffmengen gelingt nach C. G. B. Hammar[2] auf Grund der Feststellung, daß von einer auf 100° C erhitzten Natronlauge zwar der Schwefelwasserstoff, aber nicht das Mercaptan absorbiert wird. Die verwendete Apparatur besteht aus einer Gaspipette, die zur Eichung mit reinem H_2S gefüllt wird, einem Glasrohr von 25 mm Durchmesser und 300 mm Länge, einer 1 ml-Gaspipette als Mischgefäß, einer Waschflasche, die 50 ml 0,1 n NaOH-Lösung enthält und auf dem Wasserbad auf 100° C erhitzt wird, und einen Gasabsorptionsrohr mit 50 ml $AgNO_3$-Lösung. Vor jeder Bestimmung wird die Luft aus dem Apparat durch Wasserstoff verdrängt. Die Mercaptan-Probe wird in einer zugeschmolzenen Glasampulle gewogen, die Ampulle nach Kühlung mit Trockeneis geöffnet, rasch in das 25 mm starke Rohr übergeführt und dort erwärmt. Die erhaltene Gasmischung wird durch einen reinen Wasserstoffstrom in die Absorptionsgefäße geleitet, wobei Spuren von Sauerstoff auszuschalten sind, die Mercaptane sonst zu Disulfiden oxydieren würden. In der $AgNO_3$-Lösung fällt rein weißes Äthylmercaptan bzw. rein gelbes Methylmercaptan ohne eine Spur von schwarzem Silbersulfid aus. Zur Bestimmung von kleinen Mercaptanmengen wird die eingewogene Probe in 50 ml NaOH-Lösung bei Zimmertemperatur absorbiert. 5 ml dieser Lösung werden abgenommen und im Wasserstoffstrom auf 100° C erhitzt. Das entweichende Gas wird in der oben beschriebenen Weise in $AgNO_3$-Lösung absorbiert. Für die Analyse von Gasgemischen (Routineanalysen) werden nur die H_2S-Pipette zur Probeaufnahme und die Absorptionsgefäße

[1] Naturwissenschaften **42**, 209 (1955). Helsinki (Finnland).

[2] Svensk. kem. Tidskr. **67**, 307—310 (1955). Svenska Skifferolje AB, Kvarntorp.

verwendet. In allen Fällen wird der $AgNO_3$-Überschuß in den Absorptionsgefäßen amperometrisch bestimmt, indem man mit überschüssigem Ammoniumrhodanid versetzt und mit $AgNO_3$ in neutraler oder saurer Lösung nach I. M. Kolthoff und W. E. Harris[1] zurücktitriert. Die KCl-Agarbrücke wird zur Vermeidung von Störungen durch eine KNO_3-Agarbrücke ersetzt. Die Genauigkeit der Methode beträgt bei 100fachem H_2S-Überschuß etwa 10%. Sigrid Hüttig

Zur Mikrobestimmung von Schwefelsäureaerosolen sammeln E. R. Gerhard und H. F. Johnstone[2] die Tröpfchen auf einem Film, der mit Thymolblau oder Bromkresolgrün imprägniert ist. Dazu wird von einem photographischen Film das Silbersalz mit Thiosulfat abgelöst. Dann wird er 2 min in eine Lösung von 2 g Thymolblau und 90 ml 0,05 n Natronlauge im Liter, die mit 0,1 n Schwefelsäure auf p_H 3,3 eingestellt ist, gelegt, anschließend mit dest. Wasser abgespült und getrocknet. Bei Einwirkung von Schwefelsäurenebeln tritt eine Farbänderung des Indicators nach Rot ein, die mit einem photoelektrischen Colorimeter gemessen wird. Verwendet wurde dazu ein 43fach vergrößerndes Mikroskop, in dem an Stelle des Oculars die mit einem empfindlichen Galvanometer verbundene Photozelle war. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Schwefelsäureaerosol aufgenommen. Mit der Methode können 0,01—0,2 μg H_2SO_4 bestimmt werden. Von Tröpfchen mit einem Durchmesser von 0,20 mμ werden 100%, von solchen mit 0,11 mμ nur noch rund 50% erfaßt. G. Denk

Wasseruntersuchung. *Zur Bestimmung der Alkalität und der Gesamtkationenmenge in Wasser* schlagen B. A. Sard und J. Ungar[3] die Titration des Wassers mit Säure, anschließendes Aufgeben auf eine Kationenaustauschersäule in der H-Form und Titration mit Lauge vor. Man titriert dazu 100 ml Wasser mit 0,1 oder 0,02 n Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Als Austauscher wurde Zeo-Karb 225-Kationenaustauscher (14/52 mesh) verwendet. Die Rücktitration führt man mit 0,02 n Natronlauge aus. Auch hier ist Methylorange der Indicator.

Eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Säuren oder Alkalien in Regenwasser, Dampfkondensaten oder „entionisiertem" Wasser, die auf $\pm$ 0,05 mg/l genau arbeitet, geben T. E. Larson und L. Henley[4] an. Man titriert 200 ml Probewasser mit 0,02 n Schwefelsäure aus einer 5 ml-Bürette in 0,01 ml-Portionen bei 25° C $\pm$ 1° C in einem Platingefäß, wobei man nach jeder Zugabe 2 min wartet. Den p_H-Wert liest man auf einem sehr empfindlichen p_H-Meter mit Glaselektrode ab. Man extrapoliert die erhaltene Kurve auf p_H 7 und erhält so die Alkalität der Probe. Zur Bestimmung der Acidität der Probe mit Ausnahme des Kohlendioxyds titriert man mit 0,02 n Natronlauge zurück und versetzt wie oben mit 0,01 ml-Portionen im Überschuß. Durch Extrapolation auf p_H 7 erhält man die Acidität der Probe.
K. Brodersen

Die Bestimmung von radioaktivem Strontium und Barium in Wasser beschreiben R. B. Hahn und C. P. Straub[5] auf Grund von Untersuchungen, die an mit $^{90}Sr/^{90}Y$- bzw. $^{140}Ba/^{140}La$-Aktivität versetztem Leitungswasser durchgeführt wurden. —

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 315 (1948).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 702—703 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).
[3] Chem. and Ind. **1955**, 699—700. Permutit Co. London W. 4.
[4] Analyt. Chemistry **27**, 851—852 (1955). State Water Survey, Urbana, Ill. (USA)
[5] J. Amer. Water Works Assoc. **47**, 335—340 (1955). Wayne Univ., Detroit, und US Public Health Service, Oak Ridge, Tenn. (USA).

Ausführung. 4 l des zu untersuchenden Wassers werden zur Entfernung von festen Verunreinigungen filtriert und mit je 20 mg Sr^{2+} und Ba^{2+} als Träger versetzt. Dann gibt man 50 ml konz. (15 m) Ammoniak zu, erhitzt zum Sieden und läßt 50 ml 1 m Natriumcarbonatlösung in die kochende Lösung einlaufen. Man digeriert 1 Std bei 90—95° C und läßt den Niederschlag 1—3 Std absitzen. Die klare, überstehende Lösung wird abdekantiert und verworfen, der Niederschlag wird in ein 40 ml-Zentrifugenglas übergeführt, abzentrifugiert und die überstehende Lösung wiederum verworfen. Zum Rückstand tropft man etwa 2 ml konz. Salpetersäure, bis alles gelöst ist, erhitzt zum Sieden, fügt 1 ml Wasser zu, zentrifugiert ab und verwirft die festen Rückstände. Die klare überstehende Lösung ist dann in ein sauberes Rohr zu geben und auf ein Volumen von 5 ml einzudampfen. Dann gibt man 25 ml rauchende Salpetersäure zu, kühlt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung verwirft man und stellt dann das Rohr 10 min lang umgekehrt in ein Becherglas, um überschüssige Salpetersäure ablaufen zu lassen. Zum Rückstand werden zur Auflösung von Calciumnitrat 25 ml wasserfreies Aceton gegeben. Man zentrifugiert und verwirft die überstehende Lösung. Sind mehr als 200 mg Ca^{2+} zugegen, so muß die Acetonextraktion wiederholt werden. Der aus $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ bestehende Rückstand wird in 5 ml Wasser gelöst und 30 sec zum Sieden erhitzt, um restliches Aceton zu entfernen. Die weitere Arbeitsvorschrift entspricht dann im wesentlichen der von Glendenin[1] gegebenen: Man fügt zu der Lösung 15 ml rauchende Salpetersäure, kühlt ab, rührt durch und zentrifugiert. Die überstehende Lösung ist zu verwerfen. Man löst den Niederschlag in 10 ml Wasser, gibt 5 mg Fe^{3+} in Form von $Fe(NO_3)_3$-Lösung zu und fällt mit 6 m Ammoniak. Man zentrifugiert ab, dekantiert in ein sauberes Rohr und verwirft die $Fe(OH)_3$-Fällung. Zur Sr/Ba-Trennung gibt man zunächst einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu der Lösung und neutralisiert durch tropfenweises Zugeben von 6 m Salpetersäure. Dann werden 1 ml 6 m Essigsäure und 2 ml 6 m Ammoniumacetatlösung zugegeben, und 1 ml 1,5 m Natriumchromatlösung eingerührt. Man rührt noch 1 min und zentrifugiert ab. Die Lösung, die das Strontium enthält, und das ausgefallene Bariumchromat werden nunmehr gesondert weiterverarbeitet. *a) Strontiumbestimmung.* Man fügt zu der Lösung 2 ml konz. Ammoniak (15 m), erhitzt zum Sieden und gibt 5 ml gesätt. Ammonoxalatlösung zu. Dann wird gerührt und auf einer Nutsche mit gewogenem Rundfilter abgesaugt. Man wäscht dreimal mit je 5 ml Wasser, dreimal mit je 5 ml 95%igem Äthanol und dreimal mit je 5 ml Äther und überführt Papier und Niederschlag auf ein Uhrglas. Nach 5 min langem Trocknen bei 90—100° C im Trockenschrank wird gewogen und gemessen. Auswaage: $SrC_2O_4 \cdot H_2O$. *b) Bariumbestimmung.* Das bei der Sr/Ba-Trennung auffallende Bariumchromat wird mit 10 ml heißem Wasser gewaschen, abzentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Zum Rückstand gibt man 2 ml 6 m Salzsäure, erhitzt zum Sieden, um den Niederschlag zu lösen, kühlt wieder ab und fügt 15 ml Äthersalzsäure (500 ml kalte, konz. Salzsäure + 100 ml Äthyläther) zu. Dann wird abgekühlt, 1—2 min gerührt und abzentrifugiert. Die überstehende Lösung ist zu verwerfen. Den Niederschlag löst man in 1 ml Wasser, fällt wie beschrieben mit 15 ml Äthersalzsäure, kühlt, rührt durch, zentrifugiert und verwirft die überstehende Lösung. Der Niederschlag wird mit drei 5 ml-Portionen Alkohol auf ein Rundfilter in eine Nutsche gespült, dann 3 mal mit je 5 ml Äther gewaschen. Das Filter wird auf ein Uhrglas übergeführt, 5 min bei 80 –90° C getrocknet, gewogen und gemessen. Auswaage: $BaCl_2 \cdot H_2O$.

[1] Glendenin, L. E.: Determination of Strontium and Barium Activities in Fission. Paper 236, S. 1460 in Coryell und Sugarman: Radiochemical Studies: The Fission Products. National Nuclear Energy Series Div. IV Vol. 9 McGraw Hill Book Co., New York 1951.

Zur Bestimmung von Radon und Radium in Wasser geben S. Amiel, I. Dostrovsky und L. Winsberg[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* 1 l des zu untersuchenden Wassers wird mit Salzsäure ausgesäuert und in ein mit Glasspiralen gefülltes, senkrecht stehendes, evakuiertes Rohr eingesaugt. Die bei dieser Operation freiwerdenden Gase pumpt man ab, trocknet sie und führt sie in ein Gefäß über, das Ca-Späne enthält. Anschließend erhitzt man das Ca mit Hilfe eines Induktionsofens zum Sieden, wodurch alle Gase, ausgenommen die Edelgase entfernt werden. Die verbleibenden Edelgase füllt man in geeichte Zähler und bestimmt die Radioaktivität. Durch Rückextrapolation auf den Zeitpunkt der Probenahme wird der ursprüngliche Radongehalt erhalten. Der Radiumgehalt ergibt sich in der Weise, daß man das Radon nach 20—30tägigem Ablagern der Probe abpumpt, mißt und den Radiumgehalt aus dem Gleichgewicht berechnet. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 10^{-12} Curie Radon/l bzw. 10^{-12} g Radium/l bei einer Genauigkeit von 10%. F. Weigel

Die spektrophotometrische Bestimmung von Nitrat in natürlichen Wässern, besonders im Seewasser, führen J. B. Mullin und J. P. Riley[2] durch, indem sie das Nitrat mit Hydrazin in alkalischer Lösung in Gegenwart von Kupfer als Katalysator zu Nitrit reduzieren und dieses nach Griess-Ilosvay bestimmen. Es können noch 0,3 μg Nitratstickstoff im Liter erfaßt werden. Der Durchschnittsfehler beträgt etwa 2%. Das Lambert-Beersche Gesetz ist nur teilweise erfüllt. Der Einfluß von Nitrit kann meist vernachlässigt werden, da der Nitritgehalt des Seewassers weniger als 5% des Nitratgehaltes beträgt. Bei größeren Nitritgehalten ist eine Korrektur anzubringen. Ammoniumsalze, Harnstoff, Aminosäuren stören nicht. Die Analysen sind möglichst unmittelbar nach der Entnahme mit den filtrierten Proben auszuführen, andernfalls muß zur Sterilisation 2 μg $HgCl_2$/ml zugefügt werden. — *Ausführung.* Man versetzt 40 ml frisch gefiltertes Seewasser im 50 ml-Meßkolben unter Schütteln mit 2 ml Phenol-Natriumphenolatpuffer [50 ml Phenollösung (9,40 g Phenol in 250 ml) + 16 ml n Natronlauge auf 100 ml] und 1 ml frisch bereitetem Hydrazin-Kupferreagens (25 ml 0,48%ige Hydrazinsulfatlösung + 5 ml 0,04%ige Kupfersulfatlösung auf 50 ml), läßt 24 Std im Dunkeln stehen und setzt dann 2 ml Aceton zu, um den Hydrazinüberschuß zu binden und das Ausflocken des Farbstoffs zu verzögern. Nach 2 min folgt der Zusatz von 2 ml 0,3%iger Sulfanilsäurelösung (0,3 g + 12,9 ml konz. Salzsäure in 100 ml); man schüttelt gut durch, gibt nach nicht weniger als 5 min 1 ml 0,6%ige α-Naphthylaminlösung (0,6 g + 1 ml konz. Salzsäure in 100 ml) unter Schütteln zu, versetzt mit 1 ml 2 m Natriumacetatlösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 15 min photometriert man bei 524 mμ in 10- oder 76,2 mm-Küvetten. Gleichzeitig werden Blindproben durchgeführt und zwar *A* mit frisch über Alkali destilliertem Wasser wie oben beschrieben und *B* mit der gleichen Wassermenge, aber ohne α-Naphthylaminzusatz. Der Blindwert für Seewasser errechnet sich zu $B + (A—B) \cdot$ Salzfaktor; dieser ist vom Chlorgehalt abhängig und wird empirisch ermittelt. Die Eichkurve stellt man unter den gleichen Bedingungen mit steigenden Mengen Nitrattestlösung (10 μg Nitratstickstoff/ml) unter Zusatz von möglichst nitratfreiem Seewasser oder auch nur mit dest. Wasser auf. Im letzten Falle ist der Salzfehler zu berücksichtigen. Die Eichkurve reicht bei der 10 mm-Küvette bis 600 μg NO_3/l, bei der 76,2 mm-Küvette bis 30 μg NO_3/l bei einem Durchschnittschlorgehalt von 1,88% Cl. H. Pohl

F. Tödt[3] bespricht *Prinzip und Anwendungsmöglichkeiten der elektrochemischen Sauerstoffmessung.* Die Stromdichte eines galvanischen Elements wird durch den

[1] Bull. Res. Council Israel 4, 94 (1954). Weizmann Inst. Sci., Rehovot (Israel).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 464—480 (1955). Univ. Liverpool (England).

[3] Angew. Chem. **67**, 266—270 (1955). Bundesanstalt f. mechan. u. chem. Materialprüfung, Berlin-Dahlem.

gelösten Sauerstoff beeinflußt, da die beim Auflösen des unedleren Metalls freiwerdenden Elektronen an der edleren Elektrode Sauerstoff reduzieren (Depolarisation). Als Meßelektrode kann Pt, Au, Ni oder Goldamalgam, als Bezugselektrode Zn, Fe oder Pb dienen. Die Messung kann erst erfolgen, wenn sich bei konstantem Sauerstoffgehalt ein konstanter Strom eingestellt hat. Wasserstoffentwicklung darf nicht auftreten, sie kann am sichersten durch eine Bleielektrode vermieden werden. Die Flüssigkeit muß gleichmäßig, z. B. durch magnetisches Rühren bewegt werden. Metall-Ionen, die abgeschieden werden können, wie Kupfer, rufen Fehler hervor, die aber bei Kurzversuchen meist belanglos sind. — Die Methode findet u. a. Anwendung bei der laufenden Bestimmung von *Sauerstoff im Kesselspeisewasser*, zur Messung des Sauerstoffgehaltes in Flüssen und Seen in verschiedenen Tiefen (*Sauerstofflot*), zur Ermittlung der Änderung der O_2-Konzentration bei Reaktionen, die Sauerstoff liefern oder verbrauchen. Ferner zur Belüftungskontrolle bei der Penicillinherstellung, zur Messung der Atmungsgeschwindigkeit von Mikroorganismen und zur Verfolgung der Photosynthese. Sauerstoffspuren in Gasen können dadurch erfaßt werden, daß das Gas in eine Elektrolytlösung eingeleitet wird. — Nach Ansicht des Verf. liegt die hauptsächlichste Bedeutung der elektrochemischen O_2-Messung auf biologischen und medizinischen Gebieten. G. Denk

Zur polarographischen Bestimmung von Sulfit in Abwässern geben D. B. Aulenbach und J. L. Balmat[1] folgende *Arbeitsvorschrift*. Die Probe mit 10^{-4}—$2 \cdot 10^{-2}$% Schwefel als Sulfit wird zunächst mit 5% Glycerin versetzt und erforderlichenfalls klar zentrifugiert. Bei Gegenwart von Sulfiden wird mit Zinkacetat gefällt und der Niederschlag durch Zentrifugieren entfernt. Nach Einstellen der Lösung auf p_H 7—8 werden 15 ml in der polarographischen Zelle 5 min mit Stickstoff behandelt (der Glycerinzusatz verhindert Sulfitverluste) und mit konz. Salpetersäure auf p_H 1—2 gebracht. Der sofort in Stickstoffatmosphäre bei —0,6 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) gemessene Diffusionsstrom wird dann mit dem beim gleichen Potential gemessenen Wert verglichen, der nach Vertreiben des Schwefeldioxyds aus der sauren Lösung (5 min Durchleiten von Stickstoff) erhalten wird. Die Differenz beider Meßwerte ist für den angegebenen Konzentrationsbereich dem Sulfitgehalt linear proportional. Thiosulfat stört die Analyse und muß am besten nach der Methode von J. L. Mangan[2] entfernt werden. Das Verfahren spricht auf 10^{-4}% Schwefel als Sulfit an, der mittlere Fehler liegt bei 4%. K. Cruse

Zur Bestimmung von Sulfat-Ionen in natürlichem Wasser in Gegenwart großer Mengen von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen durch Titration mit Bariumsalz in Gegenwart von Rhodizonat als Indicator empfiehlt K. Isagai[3] die Entfernung der störenden Kationen auf einer Ionenaustauschersäule (Amberlite IR-120) in der R-H-Form. Der Fehler der Bestimmung beträgt + 2,6% wie an stark saurem Mineralwasser durch Vergleich mit der gravimetrischen SO_4^{2-}-Bestimmung festgestellt wurde. Sigrid Hüttig

Eine Methode der Jodbestimmung in natürlichen Wässern, die in nur 14 ml Probewasser eine Genauigkeit von ± 0,3 µg Jod je Liter (etwa ± 1—2%) ergibt, beschreibt M. Dubravčić[4]. Die Methode bildet die Anwendung der vom Verf. bereits

[1] Analyt. Chemistry **27**, 562—564 (1955). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J.

[2] New Zealand J. Sci. Technol. **30** B, 323 (1949); vgl. diese Z. **133**, 373 (1951).

[3] Japan Analyst **4**, 171—172 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Univ. Saga.

[4] Analyst (London) **80**, 295—300 (1955). Lifeguard Milk Products Ltd, Melbourne, Victoria (Australien).

angegebenen Methode zur Jodbestimmung in Salzen[1] auf die Jodbestimmung in Wasser. Man verwendet Kochsalz als Katalysator der Reduktion von Cer(IV)-Ionen. Die Methode erfaßt den Gesamtjodgehalt des Wassers, wobei es gleichgültig ist, in welcher Oxydationsstufe das Jod in der Probe vorliegt. — *Ausführung.* Zur Bestimmung benötigt man 14 ml Probewasser. Es ist jedoch günstig, wenn man 50—100 ml Probe hat und somit Pipetten und Gefäße ausspülen kann. Die Vergleichslösung darf nicht mehr als 0,3 μg Jod im Liter enthalten. Aus Natronlauge destilliertes Wasser erfüllt diese Bedingung. 10 ml der Reaktionsmischung sollen enthalten: 7 ml Probewasser, 1 ml 20%ige Kochsalzlösung, 0,5 ml 0,1 m Arsenitlösung, 0,5 ml 60%ige Schwefelsäure und 1 ml 0,02 n Cer(IV)-sulfatlösung. In der Vergleichslösung ist keine Arsenitlösung, dagegen 7,5 ml destilliertes Wasser vorhanden. Bei Jodgehalten unter 0,1 μg in 7 ml läßt man 20 min bei 30° C reagieren, bei höheren Jodgehalten genügen Reaktionszeiten von 8 min bei 20° C. Den Jodgehalt der Probelösung liest man auf einer unter den gleichen Bedingungen hergestellten Eichkurve ab. Man bestimmt den Extinktionsunterschied der beiden Lösungen.

K. Brodersen

Die Mikrobestimmung von Deuteriumoxyden in Wasser beruht im allgemeinen auf der Feststellung der Dichteunterschiede von reinem Wasser und Probe. Dabei ist Voraussetzung, daß die Flüssigkeit nichts außer H_2O, HDO oder D_2O enthält. Salzhaltige Lösungen müssen deshalb zunächst destilliert werden, was aber unmöglich ist, wenn nur Probemengen von 1—2 μl zur Verfügung stehen. — L. Garby[2] schlägt deshalb zur Untersuchung dieser Mengen ein *Diffusions-Ausgleichsverfahren* (*diffusion-equilibration method*) vor, das das Übertreten der Deuteriumoxyde aus der Lösung in reines Wasser ermöglicht. Bringt man reines Wasser und einen Probetropfen in einen geschlossenen Raum, ohne daß sie sich berühren, müssen sich die flüchtigen Bestandteile bis zur Erreichung gleicher Aktivität zwischen dem Probe- und Wassertropfen verteilen. Dabei kann angenommen werden, daß die Aktivitätskoeffizienten von HDO in Wasser und in Lösungen von der molaren Konzentration und Ionenstärke biologischer Flüssigkeiten nicht merklich verschieden sind. Es gilt: $C_{äq} = C_1° \frac{V_1}{V_1 + V_2}$, wobei $C_{äq}$ die Gleichgewichtskonzentration des Deuteriumoxyds, $C_1°$ die unbekannte Anfangskonzentration, V_1 das Probevolumen und V_2 das Wasservolumen sind. Die obige Beziehung ermöglicht die Berechnung des HDO-Gehaltes aus der gefundenen Dichte (D_2O ist in verdünnten Lösungen kaum vorhanden). Das Röhrchen der Abb. 1 wird zur Untersuchung verwendet. Die innere Oberfläche ist wasserabweisend gemacht. Tropfen 1 ist reines dest. Wasser (deuteriumfrei), Tropfen 2 die Probe. Das Gleichgewicht ist nach 100 min bei den gezeichneten Maßen erreicht, doch schadet längeres Stehen nichts. Das Röhrchen ist oben mit Paraffin verschlossen. — Die HDO-Bestimmung nach dem beschriebenen Verfahren gelingt in etwa 1,6 μl Lösung mit einer für biologische Zwecke hinreichenden Genauigkeit.

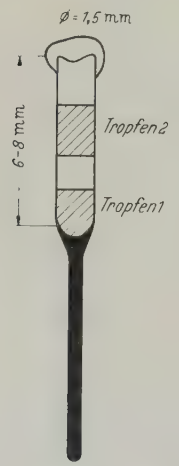


Abb. 1. Röhrchen zur Mikrobestimmung von Deuteriumoxyden in Wasser nach L. Garby

H. Kurtenacker

[1] Dubravčić, M.: Analyst (London) **79**, 146 (1954); vgl. diese Z. **148**, 275 (1955).
[2] Acta chem. scand (Kopenhagen) **9**, 339—341 (1955) Univ. Uppsala (Schweden).

Tritiumbestimmung. W. A. Jenkins[1] beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Tritiumgehalts von T-haltigem Wasser unter Verwendung eines Durchfluß-zählers („flow-counter"). Die Methode beruht darauf, daß beim Isotopenaustausch von Tritium zwischen einer festen H-haltigen Substanz und T-haltigem Wasser (HTO) sich ein konstanter Verteilungskoeffizient $S = a_T/a'_T$ einstellt dergestalt, daß, wenn eine inaktive, H-haltige Festsubstanz mit T-haltigem Wasser (HTO) unbekannten T-Gehaltes zum Austausch gebracht wird, sich der T-Gehalt aus dem bekannten Wert von S errechnen läßt. Dies wird am System HTO/NH_4Cl belegt. In der Gleichung bedeuten a_T die Tritiumaktivität der Festsubstanz und a'_T die Tritiumaktivität des zur Aktivierung der Festsubstanz verwendeten HTO.

K. E. Wilzbach, A. R. van Dyken und L. Kaplan[2] geben ein Verfahren zur Tritiumbestimmung durch Ionenstrommessungen an.

Wegen der Einzelheiten der Bestimmungsmethoden muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. F. Weigel

Eine verbesserte Vakuumschmelzapparatur zur Mikrobestimmung gasförmiger Elemente in Metallen wird von J. N. Gregory und D. Mapper[3] beschrieben. Die Verbesserungen gegenüber der von den Verff. früher angegebenen Methode[4], die die Bestimmung gasförmiger Elemente in Chrom und Stahl im Bereich von 10 bis 100 Teilen je Million gestattet, betreffen vor allem die Pumpanlage, das Auffangen der entwickelten Gase und die Einführung einer Niederdruckmethode zur Untersuchung der Gase, was zur Folge hat, daß für die Untersuchung von 5 Metallproben nur noch etwa 3 Std benötigt werden, im Gegensatz zu 2—3 Tagen bei der älteren Methode. Abgesehen von den apparativen Modifikationen (über die, einschließlich schematischer Zeichnungen, ausführlich berichtet wird) bezieht sich die bemerkenswerteste Verbesserung auf die Gasanalyse selbst, wo an Stelle einer massenspektrometrischen Untersuchung oder der Blacet-Leighton-Methode eine fraktionierte Kondensationsmethode verbunden mit der Verbrennung an einem Platinfaden zur Anwendung kommt. Die Methode arbeitet am besten bei Drucken von 0—0,10 mm (McLeod-Manometer), das Optimum wird bei Proben erreicht, welche einen Druck von 0,025—0,05 mm, entsprechend 10—20 μl ergeben, wobei jedoch auch Gasmengen bis herab zu 3—5 μl analysiert werden können. Von anfallenden größeren Gasmengen wird ein entsprechender Teil verwendet. Zur Durchführung der Gasanalyse mißt man den Anfangsdruck (a) der freigemachten Gasmenge, kondensiert vorhandenes CO_2 durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff und mißt den sich neu einstellenden Druck (b). (Vorhandener Wasserdampf wird ebenfalls kondensiert, kann jedoch unter Verwendung eines Aceton-Kohlensäureschneebades differenziert werden.) Ohne das Stickstoffbad zu entfernen wird ein genauer Sauerstoffüberschuß zugeführt, der Gesamtdruck (c) gemessen, Wasserstoff und Kohlenoxyd werden verbrannt, die Verbrennungsprodukte kondensiert, nach Feststellung des neuen Druckes (d) das Stickstoffbad durch Aceton-Kohlensäureschnee (— 78° C) ersetzt und der sich nun einstellende Druck (e) gemessen. Unter Verwendung von 2 Korrekturfaktoren (+ 10% bei Ablesungen mit dem Stickstoffbad und + 3% mit dem Aceton-Kohlensäurebad) wird die Zusammensetzung des Gases wie folgt berechnet: $\%CO_2 = 100(a - b)/a$; — $\%CO = 100(e - d)/a$; — $\%H_2 = 100(^2/_3c + {}^1/_3d - e)/a$; — $\%N_2 = 100(^2/_3d + b - {}^2/_3c)/a$. — Da im Bereich von

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1477—1480 (1953). Inst. Technol., Pasadena Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 880—883 (1954). Argonne National Labor., Lemont, Ill.

[3] Analyst (London) **80**, 225—230 (1955). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

[4] Gregory, J. N., D. Mapper and J. A. Woodward: Analyst (London) **78**, 414 (1953); vgl. diese Z. **146**, 66 (1955).

10—25 μl das Volumen auf etwa $\pm$ 0,4 μl genau gemessen werden kann, ist der Fehler von der jeweiligen Menge der einzelnen Gase abhängig. H. SCHMIDT, Wiesbaden

Ein Mikroverfahren zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen wird von P. A. KRJUKOV und E. V. RENGARTEN[1] beschrieben. Die Metalleinwaage wird in einem Schiffchen im Quarzrohr verbrannt. Der zugeleitete Sauerstoff passiert zwecks Reinigung ein aufrechtstehendes Glührohr (600—700° C) mit CuO, dann ein Schlangenrohr mit 40 ml 40%iger KOH-Lösung. Die Verbrennungsgase werden zur CO_2-Absorption durch ein Schlangenrohr mit 4 ml 0,01—0,002 n $Ba(OH)_2$-Lösung geleitet. Enthält das Metall Schwefel, so wird vor das zweite Schlangenrohr noch ein Sechskugelrohr mit 0,01 n Jodlösung und ein Röhrchen mit festem KJ (J-Dämpfe!) zwischengeschaltet. Die Menge des bei der Verbrennung gebildeten $BaCO_3$ wird in einer Brückenschaltung durch Messung der Leitfähigkeit vor und nach der Verbrennung ermittelt. Die Berechnung erfolgt nach der (gekürzten) Formel $\%C = n \cdot 10{,}3/m$. (n Leitfähigkeitsdifferenz, m Einwaage). Die Bestimmungstechnik ist an anderer Stelle beschrieben[2]. Der Oscillograph der Apparatur soll wenigstens die letzten 10 min lang keine weitere Leitfähigkeitsänderung mehr anzeigen. Beleganalysen (Einwaage: Ti) zeigen noch bei einem Gehalt von 8 μg C gute Übereinstimmung. A. VON WILPERT

Kohlenstoff in Natrium-Kaliumlegierungen wird von K. G. STOFFER und J. H. PHILLIPS[3] wie folgt bestimmt: In Anlehnung an die klassische Mikroverbrennungsmethode wird eine 100 mg-Probe in einer geeigneten Apparatur erhitzt, vorhandener Kohlenstoff in CO_2 umgewandelt, welches absorbiert und gewogen wird. Zeitdauer einer Analyse und Genauigkeit der Ergebnisse liegen in dem für Mikroverbrennungsmethoden üblichen Rahmen. Im Original werden von den Verff. Angaben über Probenahme auch aus dynamischen Systemen (Natrium-Kaliumlegierungen können als Wärmeaustauschermedium in Atomreaktoren Verwendung finden), über Vorbereitung der Apparatur, Verbrennung der Probe usw. gemacht. Zahlreiche schematische Zeichnungen und Photographien geben in Verbindung mit ausführlichen Beschreibungen ein genaues Bild von der für die Bestimmung benötigten Apparatur. H. SCHMIDT, Wiesbaden

Die spektrographische Bestimmung von Blei in sauerstofffreiem Hochleitfähigkeits-Kupfer behandelt S. B. DEAL[4]. 5 mg große Metallproben werden genau passend in die Bohrung von Graphitstiften eingesetzt, die als untere Elektroden einer Bogenstrecke einem zugespitzten Graphitstift in etwa 5 mm Abstand gegenüber stehen. Zur Anregung dient ein Wechselstrombogen von 2,5 KV, 40 bis 50 V Bogenspannung und 3,5 A Bogenstrom. Die Belichtungszeit bei dem verwendeten Bausch und Lomb-Littrowspektrographen beträgt bei einer festen Spaltweite von 0,010 mm 30 sec. Analysenlinienpaar ist Pb 2833,1 Å/Cu 2858, 7 Å. Die Verfahrenseichung erfolgt mit chemisch analysierten Standardproben, die Auswertung in der üblichen Weise durch Eichkurven. Der maximale Fehler beträgt bei den angegebenen 5 Vergleichsanalysen gegenüber colorimetrischen Bestimmungen 16%. J. VAN CALKER

Die Bestimmung von Sauerstoff (und Wasserstoff) in Beryllium und in Zirkonium kann nach J. N. GREGORY und D. MAPPER[5] innerhalb 2—3 Std in der

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 51—55 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.
[2] Leitfähigkeitsmessung: P. A. KRJUKOV, Hydrochem. Materialien **22**, 1954 [Russ.].
[3] Analyt. Chemistry **27**, 773—776 (1955). Babcock & Wilcox Co, Alliance, Ohio.
[4] Analyt. Chemistry **27**, 753—755 (1955). Radio Corp. America, Lancaster, Pa.
[5] Analyst (London) **80**, 230—236 (1955). Atom. Energy Res. Establ. Harwell. Berks. (England).

früher beschriebenen Vakuumschmelzapparatur[1] durchgeführt werden, wobei Proben von 2—10 mg(Pulver oder Späne) enthaltend bis herab zu 0,2% Sauerstoff zur Anwendung gelangen. Unter strikter Einhaltung der experimentellen Bedingungen wird vorhandener Sauerstoff bei 1860° C ± 20°C quantitativ sehr schnell als CO verflüchtigt und gemessen, vorausgesetzt, daß der mit einem Deckel versehene Graphittiegel ein Platinbad enthält, in dem das Verhältnis Platin:Beryllium nie den Wert 50:1 unterschreiten darf und daß die Gesamtmenge Beryllium 70—80 mg nicht überschreitet. — Wegen experimenteller Einzelheiten und der genauen Arbeitsvorschrift sei auf das Original verwiesen.

H. Schmidt, Wiesbaden

Die Methode der Sauerstoffbestimmung in Zink nach H. Hartmann, W. Hofmann und K. H. Schulte-Schrepping[2] entwickeln H. Hartmann, W. Hofmann und G. Ströhl[3] zu einem *mikroanalytischen Bestimmungsverfahren von Sauerstoff in Zink und Cadmium.* Der Inhalt der Arbeit deckt sich weitgehend mit der Veröffentlichung von H. Hartmann und G. Ströhl[4]. H. Kurtenacker

Kupfer, Eisen, Cadmium und Blei in Zink lassen sich nach J. Doležal und P. Hofmann[5] in 0,5 *m Äthylendiamintartrat- und 0,1 m Natriumpyrophosphatlösung polarographisch nebeneinander bestimmen,* da die Halbstufenpotentiale gut voneinander getrennt sind[6]. Die Halbstufenpotentiale betragen nämlich für Kupfer — 0,25, Eisen — 0,43, Blei — 0,58 und Cadmium — 0,77 V. Die Stufen sind gut entwickelt, ihre Höhe ist linear abhängig von der Konzentration. Bei Anwesenheit größerer Zinkkonzentrationen (0,1—0,2 m) verwendet man 0,8 m Äthylendiamintartrat- und 0,08 m $Na_4P_2O_7$-Lösungen, um Störungen durch ausfallende Niederschläge zu vermeiden. — *Ausführung.* Die Einwaage richtet sich nach dem zu erwartenden Gehalt der 4 Metalle im zu prüfenden Zink. Für Verunreinigungen von 0,05—2% verwendet man 5 g, für mehr als 2% Verunreinigungen 1,6 g Zink. Man löst in Salzsäure, der man einige Tropfen Salpetersäure zufügt und verdünnt im Meßkolben mit Wasser zu 100 ml. Man neutralisiert 5 ml dieser Lösung in einem 25 ml-Meßkolben mit Natronlauge bis zur gerade beginnenden Trübung, versetzt mit 10 ml 2 m Äthylendiamintartrat- und mit 2 ml 1 m Kaliumpyrophosphatlösung, stellt auf p_H 6—7 ein und füllt mit Wasser zur Marke auf. Ein etwa entstandener weißer Niederschlag löst sich beim Schütteln. Arbeitet man nach der Methode der Standardzusätze, so gibt man in die Lösung je nach Art des zu analysierenden Materials die entsprechenden Mengen von Kupfer-, Eisen-, Cadmium- und Bleilösungen. Man überträgt in die polarographische Zelle und polarographiert nach Durchleiten von Stickstoff von 0 Volt angefangen. Die erhaltenen Werte sind sehr gut. Das Verfahren ist auf die verschiedenen Zink- und Zinkstaubsorten sowie auf Zinklegierungen anwendbar, wenn in ihnen mehr als 0,005% Kupfer, 0,01% Eisen, 0,005% Blei und 0,01% Cadmium enthalten sind H. Freytag

Entmischungen und Absonderungen aus Aluminiumlegierungen bei Gußelektroden für spektrographische Zwecke untersuchen W. E. Mew, F. H. Smith und J. Wood[7]. Anlaß hierzu waren Unstimmigkeiten bei der Herstellung von Eich-

[1] Analyst (London) **80**, 225 (1955); vgl. diese Z. **149**, 395 (1956).

[2] Z. Metallkunde **43**, 350 (1952); vgl. diese Z. **138**, 309 (1953).

[3] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 8, 18—21 (1955). T. H. Braunschweig.

[4] Diese Z. **144**, 332 (1955).

[5] Chem. Listy **49**, 47—50 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[6] Vgl. auch J. Doležal und P. Hofmann, Chem. Listy 48, 1325 (1954); vgl. diese Z. **147**, 70 (1955).

[7] Metallurgia (Manchester) **51**, 45—51 (1955).

elektroden zur spektrochemischen Analyse von Aluminiumlegierungen und bei der Probenahme für Elektroden aus dem Analysenmaterial. Die Verff. beobachten, daß sich die Zusammensetzung von Gußplatten vom Rande zur Mitte und nach der Tiefe hin ändert. Zur Herstellung einwandfreien Elektrodenmaterials für spektrochemische Zwecke wird dieses nur aus der Mitte der Gußplatten entnommen und jeweils eine Oberflächenschicht abgefräst. Plattenelektroden werden nur in der Mitte angefunkt. Bei Stäbchenelektroden wurde im Zusammenhang mit der Größe der Abfunkfläche untersucht, wie sich ein Konzentrationsunterschied zwischen Achse der Elektrode und Rand auswirkt. Zu diesem Zweck wurden Stäbchen in der Achse ausgebohrt und Drähte anderer Zusammensetzung eingeschoben. Die so zusammengesetzten Elektroden von 6 mm Durchmesser zeigten beim Abfunken mit Graphitgegenelektroden gleichen Durchmessers, daß die Achse einen höheren Beitrag für die Zusammensetzung des in der Funkenentladung leuchtenden Dampfes liefert, als der Rand. Auch die Enden von Gußstäbchen müssen wegen Konzentrationsunterschieden gegenüber den mittleren Bereichen verworfen werden. J. VAN CALKER

Für die Arsenbestimmung in Silicium durch Radioaktivierung geben J. A. JAMES und D. H. RICHARDS[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* Das zu untersuchende Silicium wird mit thermischen Neutronen im Reaktor bestrahlt und bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd in Natriumhydroxyd gelöst. Dann fügt man Arsen(III)-oxyd als Träger zu, säuert mit Salzsäure an und dampft unter oxydierenden Bedingungen auf ein kleines Volumen ein. Die Lösung kann dann etwa nach der Methode von A. A. SMALES und B. D. PATE[2] wie folgt weiterverarbeitet werden: Man reduziert das Arsen mit Bromwasserstoffsäure zur dreiwertigen Stufe und destilliert das Arsentrichlorid in vorgelegtes Wasser ab. Das Destillat ist anzusäuern und mit Ammoniumhypophosphit zu versetzen. Das ausgefallene elementare Arsen wird abzentrifugiert, auf eine Zählschale übergeführt, getrocknet, gewogen und gemessen. Die chemische Ausbeute wird zu 80—90% angegeben, bei einem Pile-Faktor 10 liefert ein Arsengehalt von 2—3 ppm. etwa 9000 Impulse je Minute aus einer 0,2 g-Probe am 3. Tag nach der Aktivierung. Die Nachweisgrenze beträgt $4 \cdot 10^{-11}$ g As. F. WEIGEL

Für die Bestimmung von Fluoren in Steinkohlenteerfraktionen schlagen G. A. VAUGHAN und D. W. GRANT[3] ein Verfahren vor, das auf der Kondensation des Fluorens mit Benzaldehyd in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und Rücktitration des Benzaldehydüberschusses beruht. Als Katalysator eignet sich eine wäßrige Lösung von Phenyltrimethylammoniumhydroxyd (Triton B). Die Kondensation von Fluoren mit Benzaldehyd vollzieht sich zu 86,0 ± 0,4%. Naphthalin, Methylnaphthaline, Acenaphthen, Diphenyl, Diphenylenoxyd, Anthracen, Phenanthren, Carbazol, tertiäre Amine beeinträchtigen die Fluorenbestimmung nicht. Phenole, primäre Amine und Indol stören. Gehalte von weniger als 10% Fluoren lassen sich nicht mehr sicher bestimmen. — *Ausführung.* Man versetzt die 3—5 g Fluoren enthaltende Einwaage in einem 250 ml-Rundkolben mit 50 ml absolutem Äthanol und pipettiert genau 5 ml Benzaldehyd und unter Rühren 0,5 ml Triton B zu. Ein Blindversuch mit 50 ml Äthanol läuft parallel. Man erhitzt beide Kolben 1½ Std am Rückflußkühler, läßt 15 min abkühlen, gibt 5 ml Industriespiritus zu,

[1] Nature (London) **175**, 769—770 (1955). Brit. Thomson-Houston Co., Ltd., Rugby (England).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 717 (1952); vgl. diese Z. **139**, 205 (1953).

[3] Analyst (London) **79**, 776—779 (1954). The Coal Tar Res. Assoc., Gomersal, Leeds, Yorksh. (England).

überführt in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit dem Alkohol zur Marke auf. 10 ml Abnahme werden mit 75 ml Spiritus und 0,5 ml 0,1%iger wäßriger Bromphenolblaulösung versetzt und tropfenweise mit 0,1 n Salzsäure bis zur Gelbfärbung des Indicators titriert. Dann gibt man 25 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung zu, die erhalten wird durch Lösen von 34,7 g des Salzes in 60%igem Methanol, Neutralisieren mit 0,2 n Natronlauge gegen Bromphenolblau und Auffüllen mit 60%igem Methanol auf 1l. Nach 10 min Stehen titriert man die Blindlösung und die Analysenlösung mit 0,2 n Natronlauge auf den gleichen grünen Farbton des Indicators, der 10 min bestehen bleiben muß. Andernfalls gibt man weitere 0,2 n Lauge zu. Zur Berechnung des Fluorengehaltes wird das Titrationsergebnis mit 100/86 (s. oben) multipliziert. H. KURTENACKER

Eine flammenphotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Calcium in Kohle- oder Koksasche beschreiben L. J. EDGCOMBE und D. R. HEWETT[1]. Das Siliciumdioxyd wird zunächst durch Abrauchen mit Flußsäure entfernt, und die Asche in Schwefelsäure gelöst. Eisen, Titan und Aluminium werden durch Ammoniak gefällt, und Calcium anschließend flammenphotometrisch bestimmt, wobei für noch anwesendes Magnesium und Natrium Korrekturglieder eingeführt werden. — *Ausführung.* 0,1 g Asche werden in einem Platintiegel mit 5 ml 20%iger Schwefelsäure und 5 ml 40%iger Flußsäure versetzt und auf einem Luftbad bis zum Entweichen von SO_3-Dämpfen erhitzt. Nach dem Abkühlen löst man den Inhalt des Tiegels in 50 ml Wasser und füllt in einem 100 ml-Kolben zur Marke auf. 20 ml Abnahme versetzt man in einem Zentrifugenglas tropfenweise unter Durchleiten von Luft (zum Mischen) mit Ammoniak, bis Methylrot fast nach Gelb umschlägt. Anschließend wird 2—3 min zentrifugiert (2000—3000 U/min). Die überstehende Flüssigkeit wird in einen 50 ml-Meßkolben gefüllt. Den Hydroxydniederschlag löst man in 5 ml verdünnter Schwefelsäure, setzt etwa 10 ml dest. Wasser zu, fällt wiederum mit Ammoniak die Hydroxyde und gibt die Flüssigkeit in den Meßkolben. Es wird bis zur Marke aufgefüllt und das Calcium mit einem EEL-Flammenphotometer bestimmt, wobei zum Vergleich eine Standardlösung dient, die 50 ppm. Calciumoxyd enthält. Der Calciumgehalt wird nach folgender Formel berechnet: % CaO (unkorrigiert) $= 5\,x/4\,s\,E$. (s = Standardlösung gemessen, x = Untersuchungslösung gemessen, E = Einwaage [in g]). Soll der Einfluß von Magnesium und Natrium berücksichtigt werden, so wird mit folgender Formel gearbeitet: % CaO (korrigiert) = % CaO (unkorr.) · 100/[100 + (0,8 · % MgO)] — 0,05 % Na_2O. Beträgt der MgO-Gehalt der Asche 1—2%, so genügt für die meisten Fälle die Berechnung mit der unkorrigierten Formel, bei größeren MgO-Gehalten empfiehlt es sich, die korrigierte Formel anzuwenden. Die Fehler betragen bei der unkorrigierten Formel bis zu 0,20% abs., bei der korrigierten Formel bis zu 0,11% abs. H.-F. KURANDT

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden

Beim Nachweis von E 605 im Mageninhalt nach der Azofarbstoffmethode von P. R. AVERELL und M. V. NORRIS[2] können Hämoglobin und seine Abbauprodukte eine Störung verursachen. Diese läßt sich nach H. KAISER und T. HAAG[3] durch Extraktion mit Benzol statt mit Alkohol vermeiden. Ein völlig einwandfreier Nachweis von E 605 bei Vergiftungsfällen ist aber nur möglich, wenn gleichzeitig verschiedene Methoden zur Identifizierung angewandt werden. Hierfür kommen vor

[1] Analyst (London) **79**, 755—758 (1954). Fuel Res. Station, Greenwich, London.
[2] Analyt. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237, 238 (1951).
[3] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1955**, 211. Katharinen-Apoth., Stuttgart.

allem der papierchromatographische Nachweis von E 605 und p-Nitrophenol sowie in besonders kritischen forensischen Fällen die Bestimmung der Cholinesterasehemmung in Betracht. W. Fischer

Über die Anwendung der Papierchromatographie zur Untersuchung von Tinten und Tintenschriften berichtet B. B. Coldwell[1]. Es werden Verfahren angegeben, mit denen sich z. B. die Nichtidentität von Tinten zwingend, in zahlreichen Fällen auch positiv die Anwesenheit bestimmter Farbstoffe beweisen lassen. Verf. bevorzugt die absteigende Technik mit den Lösungsmitteln n-Butanol—Essigsäure—Wasser (4:1:5), Phenol—Wasser (4:1) oder Phenol—Wasser—Essigsäure (75:24:1). Je nach Art und Herkunft der Tinten (bes. ob Füllfeder- oder Kugelschreibertinte) wandert ein einziger Tüpfelfleck oder es tritt Aufspaltung in 2, 3, seltener mehrere Farbkomponenten ein. Permanentblau- und blauschwarze, desgleichen auch rote Tinten enthalten oft 2—3 Farbstoffe, grüne Tinten gewöhnlich einen grünen und einen gelben, keine der untersuchten violetten Tinten dagegen mehr als einen. Füllfeder- und Stempeltinten liefern durchweg wohldefinierte, scharfe Tüpfel im Gegensatz zu Kugelschreibertinten, welche oft verwaschene Chromatogramme ergeben. Eine einfache, allerdings meist nicht eindeutige Identifizierung der Farbstoffe kann mit bekannten, reinen Vergleichsfarbstoffen unter gleichen Laufbedingungen versucht werden. Genauere und verläßlichere Feststellungen lassen sich durch Hinzunahme spektralphotometrischer Methoden und ihre Anwendung auf die eluierten Farbtüpfel treffen. — Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, nicht nur Tinten im flüssigen Zustand, sondern auch Tintenschriften der Prüfung zu unterwerfen. Hierzu wird empfohlen, wie folgt zu verfahren: Der zu untersuchenden Schrift werden unter mikroskopischer Kontrolle mittels einer sehr feinen Tuberkulinspritze (0,25 ml) einzelne feinste Tröpfchen einer „Übertragungs"flüssigkeit aufgesetzt, derart, daß die Tröpfchen im Durchmesser die Breite des jeweiligen Tintenstriches nicht überschreiten. Hierdurch wird nur eine fast unsichtbare Schädigung des Schriftbildes gewährleistet. Als Übertragungsflüssigkeit eignet sich 1. dest. Wasser (für Füllfeder- und die meisten Stempeltinten); 2. eine Mischung von 2,6 Teilen Glycerin, 3,0 Teilen Aceton, 2,5 Teilen Essigsäure und 10 Teilen Wasser (für Kugelschreibertinten und wasserunlösliche Stempelfarben); 3. 5 n Ammoniak (für einzelne hartnäckige Kugelschreibertinten). Man läßt kurze Zeit (etwa 2 min) einwirken und nimmt die Tröpfchen mittels einer zweiten, feinsten Spritze wieder ab, um sie anschließend auf den vorgesehenen Startpunkt des Chromatographiebogens aufzusetzen. Es wird auf den Nutzen der beschriebenen Methode für forensische Zwecke und zur Beweisführung vor Gericht hingewiesen; ihr Belegwert ist durch die photographische Wiedergabe eines Originalchromatogramms veranschaulicht. R. Klockmann

Zum Nachweis von Kalypnon (5-Äthyl-5-crotyl-barbitursäure) in Urin empfiehlt W. Degen[2] folgende Kristallfällungsreaktion: Der durch Ätherextraktion des angesäuerten Urins erhaltene Rückstand wird durch Sublimation bei 95—105° C gereinigt. Das Sublimat besteht aus garbenförmig verwachsenen breiten Nadeln oder streifenförmig aneinandergereihten rechteckigen Tafeln vom Schmelzpunkt 110—112° C (Kofler-Block). Etwa 0,2 mg des Sublimats werden in 1 Tr. Wasser gelöst und mit 1 Tr. 1%iger Kupfersulfatlösung und 1 kleinen Tr. Pyridin versetzt. Es entsteht ein feinkristalliner Niederschlag, der beim Erwärmen über der Sparflamme in abgeschrägte oder an den Enden blattartig eingekerbte Prismen, die mitunter auch sternförmig angeordnet sind, übergeht. H. Sperlich

[1] Analyst (London) **80**, 68—72 (1955). Crime Detect. Lab., Ottawa (Canada).
[2] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **43**, 374—376 (1954). Univ. Jena.